



M. CAMILLE POULENC

1864-1942.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

NOTICE

SUR LA VIE ET L'ŒUVRE

DE

CAMILLE POULENC

Président d'Honneur de la Société Chimique de France

1864-1942

Par R. DELABY

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Secrétaire Général de la Société Chimique de France

Camille POULENC est né à Paris, le 18 juillet 1864, dans le quartier du Marais où son père exploitait une fabrique de produits chimiques destinés plus spécialement à la photographie. Ses études secondaires se déroulèrent dans un collège de Passy aujourd'hui disparu dirigé par les Frères des Écoles chrétiennes. Ces admirables religieux lui inculquèrent, avec la foi qui les anime, les préceptes solides sur lesquels se bâtit une carrière efficiente et entre autres : le dévouement pour le bien commun, la persévérance et la joie dans l'effort, la beauté et le culte de la vie intérieure profonde. Déjà avancé en âge, C. POULENC confiait au signataire de ces lignes qu'il ne s'était jamais départi de ces règles. Notons en passant que dans cette célèbre institution il se lia d'amitié avec Georges Roché et Francis Billon qui devaient être plus tard ses collaborateurs immédiats aux Établissements Poulenc Frères.

Il mena ensuite de front les études de pharmacie et la licence ès sciences physiques, cependant qu'il fut reçu au concours de l'Internat en pharmacie des Hôpitaux de Paris en 1889. Son diplôme de pharmacien en 1891 fut sanctionné par une thèse : « Sur un nouveau corps gazeux, le pentafluorochlorure de phosphore ». L'existence de ce composé répondant à la formule d'un trifluorure dichlorure $\text{F}_2\text{Cl}_2\text{P}$ avait été simplement signalée par Moissan. C. POULENC en reprit l'étude détaillée : préparation par action du chlore sur le trifluorure de phosphore, constantes physiques, transformation en trifluorosulfure par action du soufre, décomposition par les métaux, par l'eau, par l'ammoniac, toutes propriétés mettant en évidence la facile mobilité du chlore dans ce composé et son analogie avec le pentachlorure de phosphore. Ces premiers travaux effectués sous la direction de Henri Moissan, alors professeur à l'École Supérieure de Pharmacie, affirmaient déjà de solides et brillantes qualités d'expérimentateur.

Pharmacien et licencié, C. POULENC continua de travailler dans le même laboratoire et entreprit d'autres recherches en vue du Doctorat ès sciences. Sa thèse soutenue en 1893 est une « Contribution à l'étude des fluorures anhydres et cristallisés ». A l'époque, l'histoire de ces sels présentait encore bien des lacunes. Le jeune chercheur s'efforça de les combler et il réussit très habilement à obtenir

nombre de fluorures simples et de fluorures doubles potassiques à l'état cristallisé, mais il s'attacha surtout d'une part, à faire ressortir les analogies et les différences nouvelles que lui révélaient ses résultats et d'autre part, à rechercher les méthodes générales de préparation pour atteindre ce but.

De ce point de vue, les fluorures amorphes non volatils (des métaux alcalino-terreux, du magnésium) ou peu volatils (de lithium, de plomb) et facilement issus d'une double décomposition puisque peu solubles, sont susceptibles de cristalliser par fusion dans un dissolvant convenablement choisi. En utilisant comme fondant le mélange à parties égales de fluorhydrate et de chlorure de potassium, les résultats furent particulièrement satisfaisants. Leur auteur simplifia ensuite la technique : la fusion d'un chlorure métallique avec le fluorhydrate alcalin produisit également le fluorure cristallisé souhaité.

Quant à la préparation des fluorures volatils cristallisés, on ne pouvait songer à généraliser le procédé indiqué par Sainte-Claire Deville pour le fluorure d'aluminium, soit la distillation dans un courant d'hydrogène du sel obtenu par voie humide, en raison de la réduction de la plupart des fluorures volatils à température plus ou moins élevée. Les divers essais effectués cependant dans cette voie montrèrent que l'acide fluorhydrique gazeux convient le mieux à cette opération. Appliquant aussi le procédé de fusion adopté pour la cristallisation des fluorures non volatils, C. POULENC constata que les fluorures volatils donnaient toujours naissance à un fluorure double potassique dont plusieurs n'avaient pas encore été obtenus à l'état anhydre et cristallisé.

Ces travaux qui datent d'un demi-siècle n'ont pu être conduits que dans un appareillage en platine; ils montrent l'habileté expérimentale de l'élève d'Henri Moissan dont les exigences à cet égard étaient bien connues.

. . .

Mais la place de Camille POULENC était déjà marquée dans l'industrie chimique. Ses frères aînés Gaston, de douze années plus âgé que lui, et Émile, dirigeaient déjà la firme de produits chimiques où Camille allait, durant de longues années, jouer un rôle de premier plan.

Il semble donc opportun de rappeler ici les grandes étapes de l'histoire des Établissements Poulenc Frères avant leur fusion avec les Usines du Rhône en 1928.

En 1827, un sieur Héiouin fondait au 7, rue Saint-Merri, dans le quartier du Marais, une droguerie pharmaceutique. Cette modeste affaire fut cédée en 1845 à M. Pierre Wittmann, puis fut exploitée à partir de 1858 par son gendre M. Étienne Poulenc, le père de notre regretté Président d'Honneur. Quelques années plus tard, Étienne Poulenc associa son beau-frère Léon Wittmann à son entreprise et un certain nombre de nos collègues se souviennent encore de la marque de fabrique des Établissements Poulenc Frères, marque constituée par les lettres P et W entrelacées, témoins de cette association.

C'était l'époque de la substitution du collodion à l'albumine en photographie et cet art exigeait des collodions spéciaux très divers mais de compositions constantes. A Étienne Poulenc revient le mérite d'avoir mis au point la fabrication de ces produits dont la réputation s'étendit bien au delà des océans. En même temps, il développait dans une usine fondée à Ivry les fabrications des produits chimiques destinés aux arts photographiques.

Après la mort prématurée d'Étienne Poulenc survenue en 1878, la raison sociale devient « Veuve Poulenc et Fils Aîné », puis en 1880 « Poulenc Frères ». L'activité de la firme s'exerça alors dans une orientation qu'elle ne cessa de suivre pendant près de cinquante ans; le domaine du produit chimique répondant à des normes définies et, successivement ou conjointement, pour les besoins de la pharmacie, de la photographie, de la verrerie, de la céramique, de l'émaillerie et de nombreuses autres industries, autant que pour ceux du laboratoire. Combien d'entre nous fréquentèrent la succursale du 122, boulevard Saint-Germain où ils trouvèrent, avec le meilleur accueil, le produit de qualité, matière première ou réactif nécessaires à leurs travaux.

C'est donc après sa thèse que Camille POULENC entra dans l'affaire et prit une part active aux premières réalisations qui viennent d'être brièvement énumérées. D'ailleurs, en 1900, la maison familiale devient Société anonyme sous le titre « Les Établissements Poulenc Frères », mais cette transformation n'apporte aucun changement essentiel aux méthodes industrielles et commerciales de la firme; seuls des moyens accrus, plus puissants, permirent une extension du programme précédemment tracé. Avec le concours de ses anciens condisciples du collège de Passy, Georges Roché et Francis Billon, Camille POULENC créa en 1901 une usine à Thiais pour la fabrication des émaux, des couvertes de faïence, des couleurs et pigments pour céramique, émaillerie et verrerie, des montres pyrométriques. L'usine d'Ivry devenant trop étroite, le trio concut les plans d'un vaste établis-

sement sia à Vitry au lieu dit Port-à-l'Anglais et qui ouvrit ses portes en 1912. La guerre mondiale amena pour les besoins de la défense nationale la création d'autres usines à Lorient et à Livron dans la Drôme, au Pouzin dans l'Ardèche où furent installées par la suite diverses industries organiques.

Il suffit de rappeler d'un trait combien l'industrie pharmaceutique est redevable aux Établissements Poulenc Frères d'une bonne partie de ses progrès grâce à la fourniture de produits purs et rigoureusement contrôlés. N'est-ce pas à Ivry que fut préparé à l'échelle industrielle et pour la première fois le glycérophosphate de calcium ? Parallèlement d'ailleurs, les services de recherches étaient développés (chimie analytique, laboratoire de catalyse, chimie thérapeutique, bactériologie, etc.) et de belles réussites chimiothérapiques françaises sont à l'actif des collaborateurs scientifiques des Établissements Poulenc Frères. De plus, chaque médecin de notre pays et toute personne s'intéressant aux progrès des sciences biologiques reçoit gratuitement un périodique intitulé *La biologie médicale*, revue de haute vulgarisation scientifique éditée depuis près de quarante ans sous l'impulsion de F. Billon et de C. Poulenc.

Au cours de ce hardi développement, le grand chef d'industrie sut discerner et s'attacher des collaborateurs de premier plan. A défaut de pouvoir les citer tous, mentionnons, à titre d'exemples, le rôle prépondérant d'Ernest Fourneau, il y a une quarantaine d'années, dans l'élaboration des premières fabrications des produits organiques de synthèse et, à partir de 1912, le long séjour que fit le chanoine J.-B. Senderens à l'usine de Vitry : le prêtre célébrait sa messe quotidienne dans une chapelle que C. POULENC lui avait fait aménager dans l'établissement, puis le savant dirigeait les recherches du laboratoire de catalyse et les fabrications où étaient appliqués les procédés d'hydrogénation Sabatier-Senderens,

C'est peut-être au séjour que fit C. POULENC au laboratoire de Moissan, maigrement doté comme tous les laboratoires universitaires de l'époque, qu'il faut rapporter sa décision d'édifier en marge de l'industrie chimique des ateliers de fabrication de matériel de laboratoire. L'acquisition de la maison Salleron-Demichel fut le noyau du vaste établissement couvrant 7.000 mètres carrés que nous connaissons à présent au boulevard Richard-Lenoir, sous le nom de « Prolabo ». Comme pour la biologie une revue — celle-ci annuelle — fut éditée : *Les nouveautés chimiques* parurent régulièrement de 1896 à 1914. Très apprécié par les laboratoires scientifiques ou industriels, ce récolement des appareils décrits au cours de l'année dans les périodiques français ou étrangers complétait avec bonheur la bibliographie des travaux publiés dans les journaux scientifiques ou techniques.

Telles sont les entreprises dont C. POULENC fut l'animateur pendant plus d'un quart de siècle. Il a tenu ce rôle écrasant avec autorité, mais il y montra toujours une exquise bonté et une modestie exemplaire : les confidences de quelques-uns de ses proches collaborateurs attestent ces qualités de l'homme au grand cœur.

En 1928, sous les besoins impérieux de la concentration industrielle et commerciale, les Établissements Poulenc Frères fusionnèrent avec les Usines du Rhône sous la dénomination « Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc ». C. POULENC en fut vice-président jusqu'à sa mort. Cette société créa en outre une filiale : la Société « Specia » pour l'exploitation des spécialités pharmaceutiques : la présidence lui en fut confiée jusqu'au 31 décembre 1940, date à laquelle il donna sa démission, sa santé étant déjà très ébranlée. Simultanément, il assura la présidence de la Société « Prolabo ».

* * *

Indépendamment de son activité industrielle si remarquable, notre cher Président d'Honneur ne se déroba pas aux devoirs collectifs. A l'Union des Industries chimiques on le voit siéger, durant trente années, à des titres divers : Membre du Conseil, Secrétaire, Trésorier, Vice-Président ; la reconnaissance de ce groupement pour les services éclairés rendus à l'Industrie Chimique se traduit en 1938 par sa nomination au titre de Vice-Président d'Honneur. Il est aussi Membre du Comité technique de la Propriété Industrielle et il participe activement aux études sur les brevets d'invention, sur les marques de fabrique et sur les questions législatives connexes. Il représente l'Union au Conseil de la Société Nationale de Recherches sur les traitements des combustibles. Il siège aussi à la Commission des Douanes pour la révision périodique du tarif en matière de produits chimiques. Il préside le Syndicat de l'Industrie chimique pharmaceutique depuis sa fondation en 1920 (Président d'Honneur depuis 1937) ainsi que le Syndicat de l'Industrie des Produits chimiques de synthèse (1921 à 1941). La confiance d'un gouvernement l'appelle enfin à faire partie durant de longues années du Conseil général de la Banque de France.

On reste confondu devant ce *curriculum vitae*. On le sera davantage lorsqu'on aura rappelé les marques non seulement d'intérêt mais de dévouement et de générosité que C. POULENC a manifestée vis-à-vis de notre Société.

L'Assemblée générale du 9 janvier 1914, l'élit Président pour un an.

mandat en ce temps là. Mais en 1916, une autre Assemblée générale proroge les pouvoirs du Conseil et du Bureau pour la durée des hostilités. C'est donc pendant six années que C. POULENC dirige les destinées de la Société Chimique de France, efficacement secondé par le regretté A. Valeur, qu'il appelle ensuite auprès de lui dans l'Industrie et par notre rédacteur en chef honoraire R. Marquis. En dépit d'occupations urgentes et multiples, il est d'une assiduité surprenante aux réunions de la Société dans la salle à caractère si intime du 44, rue de Rennes. Il rend hommage à nos combattants (Discours à la séance de rentrée du 18 décembre 1914); il préside le centenaire de Charles Gerhardt, celui de la naissance d'Adolphe Wurtz; il rappelle le rôle de la Chimie au cours du conflit mondial; il évoque la mémoire des Membres tombés au Champ d'Honneur et des savants étrangers décédés au cours de cette période; il assiste à l'élaboration de la Fondation Charles Friedel pour atténuer les misères issues de la guerre. Il n'est que de relire le magistral discours qu'il prononça à la séance du 23 janvier 1920, reflet fidèle des événements qui se déroulèrent durant sa présidence. A cette réunion, il cédait le fauteuil au nouveau Président, M. Gabriel Bertrand; après les remerciements d'usage, celui-ci fit observer que l'excessive modestie de son prédécesseur l'avait empêché de dire le rôle qu'il y avait effectivement joué. M. G. Bertrand rappela alors qu'à la demande du Conseil, C. POULENC n'avait pas résilié sa fonction et que malgré une mission et des préoccupations bien lourdes au titre de la Défense Nationale, il avait rempli son mandat « avec une bonne grâce, une dignité, un dévouement et, dans certains cas, une générosité dont nous lui garderons le souvenir ». Et il lui exprima les « sentiments de reconnaissance pour tout ce qu'il avait fait à la fois pour le pays et pour la Société Chimique ».

Plusieurs années se passent, C. POULENC reste attaché à notre Groupement; il assiste à nos séances du Conseil, ses avis empreints de sagesse et de sens pratique sont très appréciés par ses collègues; il enregistre avec peine certaines difficultés d'ordre financier et médite quelque projet qui permettra peut-être à notre Société de connaître des bilans mieux équilibrés tout en étendant son rayon d'action. C'est dans une mémorable réunion du Conseil, le 17 octobre 1932, qu'il fit connaître ses suggestions. En cette fin d'année et dans le but d'éviter un déficit trop considérable, le Bureau demandait invariablement au Conseil de fixer l'importance de la documentation pour les numéros du Bulletin restant à paraître. Le Rédacteur en chef souhaitait même connaître le nombre de pages qu'il pourrait y consacrer l'année suivante : des recettes en effet on faisait d'abord la part pour la publication des mémoires, le reste était affecté à la documentation.

C. POULENC avait saisi la gravité et l'urgence de la documentation chimique française, l'intérêt de sa diffusion dans les pays de langue latine. Il suggéra l'idée de trouver des revenus supplémentaires en augmentant le budget de la publicité jusqu'alors infime. Lui-même ouvrirait personnellement une enquête auprès des représentants de la grande industrie et il estimait que ce budget pourrait atteindre la centaine de mille francs avec engagement triennal des annonceurs. Il se fit constituer un dossier comportant la demande de subvention en faveur de la Société, la comparaison de la documentation en France et à l'étranger, les moyens employés à l'étranger pour venir en aide à la documentation chimique, l'état des subventions reçues au jour de sa visite, les modalités des subventions et leur correspondance en extraits, la maquette du Bulletin transformé en format in-4° et imprimé sur deux colonnes pour permettre aisément la formation de fichiers. Infatigablement le septuagénaire prit, comme il l'écrivait, « son bâton de pèlerin », avec l'enthousiasme d'un néophyte; il développait avec force ses arguments, laissait à son interlocuteur une copie du dossier et obtenait finalement gain de cause. Quelle n'était pas sa joie de nous aviser des nouvelles adhésions ! Ses espérances furent mêmes dépassées car le plus souvent l'engagement triennal se renouvela tacitement. En outre, l'exemple donné par l'industrie fut suivi par une dotation plus forte des organismes officiels, de sorte qu'avant la guerre, notre *Bulletin Documentation* comportait la totalité des analyses des périodiques étrangers essentiels en chimie pure. On peut dire sans ambages que C. POULENC nous a forgé l'outil si précieux de la documentation intégrale dans notre pays : le volumineux courrier manuscrit versé à nos archives restera le témoin de cette persévérance dans l'effort si justement récompensée.

Il se proposait de continuer cet apostolat vis-à-vis d'autres organisations syndicales lorsque sa santé reçut un nouveau choc. En 1937, il souhaitait que d'autres personnalités autorisées puissent s'en charger. « Je sors d'une longue et pénible maladie, m'écrivait-il, où j'ai dû subir une opération, et bien qu'en convalescence, je remonte difficilement la côte. Peut-être l'âge ! Je vais avoir 74 ans, ce n'est pas l'extrême vieillesse, mais j'ai déjà payé tant de fois mon tribut à la maladie que mes réserves s'épuisent... mon heure est passée. »

Le Conseil n'avait pas attendu cette époque pour témoigner sa gratitude à C. POULENC pour l'œuvre qu'il avait réalisée. Fin 1933, il fut proposé à l'unanimité le titre de Président d'Honneur et la nomination fut ratifiée « par acclamation »,

dit le procès-verbal de la séance du 12 janvier 1934, « en reconnaissance des services éminents qu'il a rendus à la Société Chimique ».

Depuis la guerre C. POULENC s'était retiré dans le domaine familial de « Tour de Masse », près d'Espalion (Aveyron). Sa santé déclinait en dépit des soins attentifs que lui prodiguait son admirable compagne. Il s'éteignit le lundi 9 novembre et ses obsèques furent simples comme l'avait été toute sa vie : les circonstances ont empêché que le Bureau de la Société lui rende le suprême hommage. Il repose à Espalion dans la sépulture de famille, non loin de la tannerie qu'exploitaient ses ancêtres.

Nous ne l'irons plus dans ce clair visage modestement attentif, nous ne connaîtrons plus ce serrement de mains affectueux et sincère, mais nous garderons fidèlement le souvenir de l'homme juste et bon et nous honorerons la mémoire de ce grand bienfaiteur de la Société Chimique de France.

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
PAUL FREUNDLER
1874-1942

Par M. R. MARQUIS,

Maître de Conférences honoraire de la Faculté des Sciences.

Le 5 Janvier 1942 nous parvenait la nouvelle du décès subit, à Reims, d'un de nos plus dévoués collègues, Paul FREUNDLER, professeur honoraire à la Sorbonne, ancien Rédacteur en chef, ancien Secrétaire général de notre Société, administrateur de la Fondation Le Bel. Et ce fut une grande tristesse pour tous ceux qui avaient connu de près cet homme probe et loyal, d'une amitié sûre et fidèle, serviteur dévoué de la Science et de l'Enseignement.

Paul-Théodore Freundler naquit en février 1874 à Boulogne-sur-Mer. Son père était genevois, sa mère française. Sa famille revint s'établir à Genève et c'est dans cette ville que Freundler fit toutes ses études, d'abord à l'Institution Privat, puis au collège dont il fut un des meilleurs élèves. C'est à ce moment que son goût pour la chimie s'affirma et qu'il entra à l'École de Chimie de Genève, à cette époque dirigée par Graebe, un des inventeurs du procédé de synthèse de l'alizarine. Il en sortit en 1892 avec le diplôme de chimiste. C'est alors qu'il fit la connaissance de Ph.-A. Guye. Ce dernier venait de passer quelques années à Paris, en particulier au Laboratoire de Friedel, et rentrait à Genève pour y prendre la chaire de Chimie théorique et technique créée pour lui. Guye était occupé, à cette époque, de développer sa conception du « produit d'asymétrie » et c'est certainement sous son influence que Freundler entreprit son travail de thèse de doctorat, travail qui avait précisément pour point de départ les idées de Guye.

En 1893, Freundler vint à Paris; d'après ce que nous avons pu savoir, il a toujours regretté de n'y avoir point passé sa prime jeunesse. Il entra au laboratoire de Friedel pour y terminer sa thèse. Ce laboratoire était installé, pendant les travaux de reconstruction de la Sorbonne, dans des baraquements provisoires, qui devaient par la suite abriter pendant de longues années l'Institut de Chimie, et qui étaient édifiés rue Michelet, au coin de l'avenue de l'Observatoire, où s'élève maintenant le bel immeuble en briques rouges de l'Institut d'Art et d'Archéologie. C'est là qu'il connut les savants, jeunes alors quoique plus âgés que lui, qui fréquentaient le laboratoire du Maître : Béhal, Lespiau, Auger, Boedtker... C'est là aussi qu'il connut Le Bel qui venait souvent au laboratoire de Friedel. Le Bel s'intéressait tout naturellement aux travaux de Freundler sur le pouvoir rotatoire et, bien qu'il fut de beaucoup son aîné, il se noua entre eux une solide amitié, faite chez Freundler d'affection et de respect, amitié qui se manifesta encore à la mort de Le Bel lorsque celui-ci fit de notre collègue son exécuteur testamentaire. En 1894, Freundler, qui entre temps avait fait sa licence, soutint sa thèse de doctorat, il avait 20 ans et était le plus jeune docteur de son époque.

C'est à ce moment qu'il fit un an de service militaire et devint définitivement citoyen français. Puis il fut nommé préparateur au P.C.N.

En 1896, Charles Friedel, préoccupé depuis longtemps de la nécessité de fournir à notre industrie chimique les cadres techniques nécessaires, qui à cette époque n'étaient formés qu'à l'École municipale de Physique et de Chimie, fonda le Laboratoire d'Enseignement pratique de la Chimie qui devint par la suite l'Institut de Chimie actuel. Il fit appel, pour diriger la première année, à Chabrie, puis, pour diriger la seconde année, à Auger avec, comme assistant, Freundler. C'est à cette époque que je fus nommé assistant en première année. Deux ou trois ans plus tard, Auger étant passé à la direction de la 3^e année, Freundler à celle de 2^e année, je devins son assistant et le restai jusqu'en 1908, où me fut confiée la direction de la 3^e année. C'est pendant cette dizaine d'années de collaboration journalière que se forma entre Freundler et moi une amitié qui ne se démentit jamais. Ce fut une

collaboration non seulement d'enseignement mais de recherches (je lui dois le sujet de ma thèse de doctorat) et je pus apprécier à la fois toute l'étendue de ses connaissances scientifiques et la grandeur de ses qualités d'éducateur. Cette tâche obscure mais essentielle, du Chef de travaux pratiques, Freundler l'aimait et s'y dévouait tout entier. D'une conscience professionnelle absolue et scrupuleux presque à l'excès, il ne donnait à faire à nos élèves une préparation ou une analyse que nous ne l'eussions d'abord effectuée minutieusement et que les détails n'en fussent fixés, de façon à pouvoir guider l'élève à coup sûr et, si celui-ci faisait quelque faute, qu'elle puisse facilement être repérée et expliquée. Il avait d'ailleurs publié, avec notre ami Justin Dupont, alors assistant de Friedel, un Manuel opératoire de Chimie organique qui eut un gros succès et dont nous fîmes ensemble une 2^e édition. Freundler exigeait beaucoup des élèves, il les suivait étroitement dans leur travail, tenait compte rigoureusement, pour l'attribution des notes, du rendement et de la pureté des produits obtenus. Mais s'il était redouté des étudiants par sa sévérité, il était non moins aimé pour son esprit de justice et estimé pour son autorité scientifique et sa connaissance approfondie des techniques de la Chimie organique. Il faut dire aussi que, malgré son apparence un peu rigide et froide, il était d'une grande bonté et savait, quand il le fallait, tempérer sa sévérité d'indulgence. Il fut chef des travaux à l'Institut de Chimie de 1897 à 1926, les trente promotions de chimistes qu'il a formés lui doivent beaucoup.

Pendant la guerre 1914-1918, Freundler fut affecté ainsi que Auger et moi-même, à l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques créé sous l'impulsion de Béhal. C'est là que nous mîmes au point une fabrication du dinitro-phénol à partir du chlorobenzène qui fut montée et mise en route par nous à l'usine de Montereau de la Compagnie l'Air Liquide, puis en Italie près de Milan. Là également que Freundler et moi étudiâmes une fabrication d'acide chloracétique, nécessaire à la synthèse de l'indigo, qui fut montée à l'usine de MM. Camus et Duchemin. Mais, en 1917, obsédé par l'idée qu'il ne servait point suffisamment le pays, Freundler se fit verser dans un régiment de territoriale où il fut affecté au repérage par le son, puis au 34^e régiment d'infanterie active où il gagna rapidement les galons de sous-lieutenant et remplit les fonctions d'officier gazier. Il eut deux citations et fut nommé chevalier de la Légion d'honneur à titre militaire.

La guerre finie, il reprit sa place à l'Institut de Chimie, transféré rue Pierre-Curie. En 1926, il fut nommé chargé de cours au P.C.N. puis professeur sans chaire en 1931. Il demanda sa retraite en 1933 et s'occupa uniquement du laboratoire de la Fondation Le Bel. Mais en 1940, à la déclaration de guerre, il reprit du service et fut pendant quelque temps chargé de l'organisation de la défense passive dans un département du Nord.

. . .

Le rôle joué par Freundler dans notre Société a été important. Il en était membre depuis 1892; peu de temps après, Béhal, alors secrétaire de la Rédaction, lui demanda des analyses de périodiques étrangers, travail que sa connaissance de l'allemand et de l'anglais lui rendait facile. Puis on lui confia l'établissement des tables décennales, besogne ingrate s'il en fut qu'il accepta pour se procurer quelques ressources mais qu'il dut abandonner bientôt. En 1909, Béhal ayant quitté le poste de Secrétaire général, ce fut Freundler qui lui succéda. A cette époque les fonctions de Rédacteur en chef du Bulletin et de Secrétaire général étaient confondues, la tâche était lourde, Freundler s'y consacra jusqu'en 1912 et fut alors nommé Vice-président. Comme le rappelle notre Secrétaire général Delaby dans la courte notice qu'il lut en séance, le président sortant, Auguste Béhal, adressait, le 24 janvier 1912, au nom du Conseil, des remerciements à Freundler pour les services éminents qu'il avait rendus « tant dans l'administration de la Société que dans la rédaction du Bulletin ».

A la mort de Le Bel, en 1930, celui-ci ayant institué la Société chimique comme légataire universel, Freundler fut chargé, conformément aux dispositions testamentaires du défunt, de diriger le laboratoire de la Fondation où devaient être poursuivies des recherches dont Le Bel avait tracé le programme. Freundler se consacra à cette nouvelle tâche avec un dévouement inspiré à la fois par son amour de la recherche et par l'affection qu'il portait à Le Bel. Sous sa direction furent effectués d'importants travaux, en particulier sur l'isomérisation des sels d'ammoniums quaternaires asymétriques et des hydrates bétaïques qui en dérivent, sujet de la Thèse de doctorat de M^{me} Guaisnet-Pilaud.

. . .

Les premiers travaux de Freundler ont eu pour objet, nous l'avons dit, la vérification de la loi du produit d'asymétrie de Guye. Il est résulté de cette étude que la grandeur et même le signe de l'activité optique dépendent non seulement de la masse, mais de la nature des groupements qui saturent les valences du carbone asymétrique. Lorsque, dans les tartrates de méthyle, d'éthyle, etc., on remplace

les deux groupements alcooliques secondaires par des radicaux acides (acétyle, propionyle, butyryle, etc.), on observe une variation du pouvoir rotatoire qui, qualitativement, est conforme aux prévisions de la formule du produit d'asymétrie; toutefois, les courbes de variations sont en général déplacées parallèlement, de sorte que l'annulation du pouvoir rotatoire ne correspond pas aux cas de masses égales.

De plus, lorsque les radicaux sont non saturés (cinnamyle), le pouvoir rotatoire subit une exaltation énorme [plus de 200° pour (α)] et, en outre, les radicaux aromatiques isomériques se comportent d'une façon très différente: la substitution de deux résidus phénylacétiques $C_6H_5CH_2CO-$ à deux résidus *p*-toluiques $CH_3C_6H_4CO-$ fait varier le pouvoir rotatoire du tartrate diméthylque diacylé de + 19°,7 à - 108°,7.

Freundler s'est également occupé de l'influence du solvant sur le pouvoir rotatoire; il a montré que la cryoscopie et l'ébullioscopie révélaient souvent une anomalie moléculaire (dissociation, combinaison, etc.) corrélative d'une modification de grandeur et même de signe du pouvoir rotatoire; cette relation a été, depuis, généralisée de divers côtés.

Plus tard, en 1907, Freundler devait reprendre ses études sur la dissymétrie moléculaire en s'attaquant au problème de la synthèse asymétrique. Ciamician avait signalé que l'action de la lumière transforme l'acétal de l'aldéhyde *o*-nitrobenzolique en éther *o*-nitrosobenzolique. Notre collègue a appliqué cette réaction à l'acétal *dl*-iso-amylique racémique :

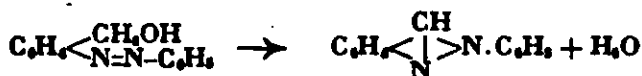


en opérant en solution dans un excès d'alcool isoamylique racémique et en illuminant avec une lumière de $\lambda = 398$ polarisée circulairement, dans l'espoir que la transformation des deux isomères s'effectuerait avec des vitesses inégales et que le produit final serait plus ou moins actif. Le résultat de cette expérience fut négatif.

Signalons encore, dans le même domaine, une étude cristallographique des deux asparagines *d* et *l*, dont l'énantiomorphie avait été mise en doute par Piutti. Freundler a établi l'identité absolue des deux isomères au point de vue géométrique, aux facettes hémédriques près.

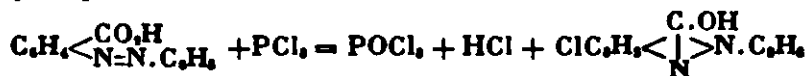
Dans le domaine de la Chimie organique pure, Freundler avait commencé une étude du furfurane et donné une préparation pratique de ce corps en chauffant l'acide pyromucique en tubes scellés à 270°-280°. C'est cette étude dont il m'a amicalement abandonné la poursuite, sans cesser d'ailleurs de s'y intéresser, et qui a fait l'objet de ma thèse de doctorat.

En 1902, Freundler aborda une longue étude sur les azolques aromatiques. Il montra que ceux de ces azolques qui renferment en position ortho, par rapport à la liaison azotée, une substitution carbonée telle que CH_2OH , CHO , CO_2H , CH_2OCH_3 , se transforment facilement en dérivés indazyliques. C'est ainsi que, alors que les alcools, les aldéhydes et les acides azolques méta et parasubstitués se comportent normalement, l'alcool benzène-azo-*o*-benzylique se transforme en phénylindazol lorsqu'on le chauffe seul au-dessus de 100°, ou avec de l'acide sulfurique dilué au bain-marie :



de même, l'alcool *o*-azobenzylique symétrique se transforme, déjà à froid et sans l'intervention d'aucun agent, en alcool indazyl-*o*-benzylique. Les éthers-oxydes *o*-azolques fournissent, dans des conditions analogues les éthers-oxydes indazyliques correspondants. Les acétals *o*-azolques sont stables, mais quand on cherche à les saponifier, l'un des groupements aldéhydiques réduit la chaîne azotée en se transformant en groupement acide, et le deuxième radical aldéhydique se condense alors avec la chaîne hydrazolque pour donner naissance à un acide indazylique; la démonstration de ce processus a été donnée en montrant que la saponification de l'acétal *o*-hydrazobenzolique fournit l'aldéhyde *o*-indazylbenzolique.

La transformation des acides *o*-azolques a conduit Freundler à la découverte d'une classe nouvelle de composés : les C-oxyindazols. Ceux-ci se forment en traitant les acides azolques par PCl_5 .



Ces C-oxyindazols sont des corps faiblement acides et se rapprochent dans une certaine mesure des phénols.

La préparation des azolques utilisés dans les recherches précédentes a conduit Freundler à reprendre la question de la réduction alcaline des dérivés nitrés

aromatiques. Il a établi, d'accord avec Bamberger et indépendamment de lui, que le premier stade de cette réduction est une hydroxylamine; celle-ci se déshydrate ensuite en donnant un azolque dont la réduction ultérieure fournit un hydrazolque. Toutefois la présence de groupements o-substitués ralentit cette déshydratation et favorise au contraire la réduction directe de l'hydroxylamine en amine, réaction qui peut, dans certains cas, devenir exclusive.

En résumé, le processus de réduction alcaline des nitrés aromatiques doit être formulé de la façon suivante :



Ayant eu à préparer les dérivés benzoylés de l'hydrazobenzène, Freundler a généralisé la méthode d'acylation en présence de pyridine. Il a fixé les conditions dans lesquelles cette méthode permet d'introduire dans un groupe hydroxylé ou aminé, un ou plusieurs radicaux acides, gras et aromatiques. Il a montré que dans certains cas il pouvait y avoir, même à froid, déplacement de ces radicaux les uns par les autres.

Une autre série de recherches a eu pour objet la bromuration et la chloruration du paraldehyde. Notre collègue a donné une bonne préparation du bromacétal. Il a constaté que les aldéhydes polyhalogénés, ou plutôt leurs hydrates, se comportent dans une certaine mesure comme des acides bibasiques, susceptibles de former des alcoolates (éthers-acides) ou des acétals complets (éthers neutres), des combinaisons amidées hydroxylées (amides-acides) et alcoylées (amides-éthers), etc. Il a pu constater aussi que la crotonisation est une réaction limitée et réversible.

L'aldéhyde tétrabromobutyrique $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CBr}_2-\text{CHO}$ qui résulte de l'addition de Br_2 à l'aldéhyde α,γ -dibromocrotonique est douée de propriétés anormales : elle ne forme pas d'hydrate, elle peut être entraînée sans décomposition notable en présence d'alcalis à 33 0/0; la potasse solide la dédouble en formiate et en bromures en C_2 non saturés; l'alcool bouillant la scinde en donnant du bromure d'éthyle, du bromacétal et de l'éther bromacétique.

Après la guerre de 1914-1918, Freundler fut chargé, en 1920, par l'Office scientifique et technique des Pêches maritimes, d'une mission ayant pour but l'étude de l'exploitation et de l'utilisation pratique des Laminaires des côtes bretonnes. Cette mission, il s'attacha à la remplir avec ardeur, je dirai presque avec passion. Car il aimait la mer et tout ce qui s'y rattache, il l'aimait d'un amour profond quelque peu teinté de mysticisme. Pendant bien des années, il avait passé ses vacances au Portrieux et naviguait et pêchait sur un petit bateau gréé en côtre.

Cette mission lui permit de préciser les conditions de récolte et de repousse des champs d'algues; de mettre au point un nouveau procédé de traitement des algues par le bisulfite de chaux, procédé qui permet d'extraire simultanément la totalité de l'iode, l'algine, la cellulose et éventuellement les produits fermentescibles (laminarine); d'étudier les relations entre la teneur en ces composés et l'évolution normale de l'algue, ainsi que les variations dépendant des conditions météorologiques et océanographiques. Ce lui fut, surtout, l'occasion d'étudier le rôle fondamental de l'iode dans l'évolution des laminaires. D'après Freundler, il existerait dans les plantes marines une forme d'iode complètement dissimulé, qui peut dans certaines conditions se transformer en iode normal. L'étude de l'iode des laminaires, de son dosage, de ses variations, de ses transformations, a fait l'objet de plus d'une dizaine de publications, la plupart en collaboration avec ses élèves : M^{lle} Ménager et Laurent.

. . .

Comme on le voit par ce bref résumé, la contribution de Paul Freundler à la Science, particulièrement à la Chimie organique, est importante. Elle a été sanctionnée par l'Académie des Sciences par l'attribution du prix Cahours, puis en 1904, du prix Jecker.

Sa contribution à l'Enseignement n'a pas été moindre. Freundler était de ceux qui pensent que la recherche et l'enseignement sont inséparables et se prêtent un mutuel appui. Sa vie entière a été consacrée au service de ces deux disciplines sans qu'il ait jamais cherché à en tirer profit ou gloire. Elle nous offre le bel exemple d'un accomplissement plein de modestie et de désintéressement.

LISTE CHRONOLOGIQUE

DES PUBLICATIONS FAITES PAR M. P. FREUNDLER

1802. Sur les éthers tartriques (*Comptes rendus*, t. 115, p. 509).
1803. Influence des dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire (*Comptes rendus*, t. 117, p. 556). — Sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques (*Bull. Soc. chim.*, 8^e série, t. 9, p. 338). — Influence de quelques dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire des éthers tartriques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 9, p. 409, 642 et 690).
1894. Sur les variations du pouvoir rotatoire dans la série tartrique et le pouvoir rotatoire des corps dissous (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. 3, p. 433). — Sur les éthers tartriques tétrasubstitués (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 257 et 311). — Sur la vérification de la formule du produit d'asymétrie (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 305, 315, 421 et 475). — Quelques éthers tartriques à chaînes secondaires (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 366). Sur quelques éthers tartriques à radicaux acides aromatiques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 470). — Relation entre les anomalies cryoscopiques et polarimétriques de quelques éthers tartriques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 476). — Réponse à une critique de M. Ostwald ayant trait à des mesures cryoscopiques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 468 et 479). — Sur le pouvoir rotatoire des corps dissous (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 477). — Étude optique des éthers de l'acide β -méthyladipique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 1154).
1895. Sur la variation du pouvoir rotatoire dans la série tartrique et le pouvoir rotatoire des corps dissous (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 7^e série, t. 4, p. 235). — Sur le pouvoir rotatoire de quelques éthers de l'acide β -méthyladipique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 6 et 823). — Dédoublément de l'acide dioxystéarique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 1042 et 1052). — Sur quelques éthers tartriques chlorés (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 1055).
1897. Sur la préparation du furfurane (*Comptes rendus*, t. 124, p. 1157). — Sur l'identité cristallographique des asparagines dextrogyre et lévogyre (*Comptes rendus*, t. 125, p. 657). — Sur quelques dérivés du furfurane (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 419). — Sur la décomposition des pyromucates alcalino-terreux par la chaleur (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 580 et 609). — Sur la préparation du furfurane (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 613). — Sur le carbure C_2H_2 , produit secondaire de la décomposition du pyromucate de baryum (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 614). — Sur la méthylbutylène-diamine active (en collaboration avec M. Etaix: *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 805).
1898. Étude du carbure non saturé qui prend naissance dans la décomposition des pyromucates alcalino-terreux (en collaboration avec R. Marquis, *Bull. Soc. chim.*, 8^e série, t. 19, p. 418).
1900. Action des chlorures d'acides sur le couple zinc-cuivre (*Bull. Soc. chim.*, 8^e série, t. 22, p. 399).
1901. Action des chlorures d'acides sur les éthers-oxydes en présence du sime (*Comptes rendus*, t. 122, p. 1226). — Sur un nouveau mode de décomposition des dérivés bisulfatiques (en collaboration avec M. Bunel, *Comptes rendus*, t. 123, p. 1338). — Action du couple zinc-cuivre sur les chlorures d'acides (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 8). — Sur le phényl-carbazinate de phénylhydrazine (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 738 et 859).
1902. Sur quelques propriétés de l'azobenzène et de l'hydrazobenzène (en collaboration avec L. Béranger, *Comptes rendus*, t. 124, p. 465). — Sur le pp-dinitrohydrazobenzène (en collaboration avec L. Béranger, *Comptes rendus*, t. 124, p. 1219). — Sur l'aldéhyde p-benzène-azobenzolique (*Comptes rendus*, t. 124, p. 1359). — Sur le dibenzoylhydrazobenzène (*Comptes rendus*, t. 124, p. 1509). — Sur l'aldéhyde p-benzène-azobenzolique (en collaboration avec M. de Laborde, *Comptes rendus*, t. 126, p. 1116). — Sur quelques dérivés de l'azobenzène et de l'hydrazobenzène (en collaboration avec L. Béranger, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 27, p. 642, 767 et 1106).
1903. Sur la formation des azoliques. Réduction de l'alcool o-nitrobenzylque (*Comptes rendus*, t. 126, p. 370). — Sur l'alcool benzène-azo-o-benzylque et sur sa transformation en phénylindazol et en azodiphénylméthane (*Comptes rendus*, t. 126, p. 1136). — Sur les dérivés bensoylés de l'hydrazobenzène (*Comptes rendus*, t. 126, p. 1153). — Recherches sur la formation des azoliques. Réduction de l'éther-oxyde o-nitrobenzylméthylque (*Comptes rendus*, t. 127, p. 521). — Application de la pyridine à la préparation de quelques dérivés amidés (*Comptes rendus*, t. 127, p. 712). — Recherches sur les azoliques. Nouveau mode de formation des indazyliques (*Comptes rendus*, t. 127, p. 982). — Sur l'alcool benzène-azobenzylque et sa transformation en phénylindazol et en azodiphénylméthane (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 29, p. 179, 467 et 742). — Sur l'aldéhyde benzène-p-azobenzolique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 29, p. 241). — Sur les dérivés benzoylés de l'hydrazobenzène et de ses homologues (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 29, p. 707 et 822).
1904. Recherches sur les azoliques. Réduction des acétals et des acides nitrobenzoyliques (*Comptes rendus*, t. 128, p. 289). — Transformation des azoliques à fonction alcool ortho-substituée en dérivés indazyliques (*Comptes rendus*, t. 128, p. 1276). — Sur la réduction de l'alcool o-nitrobenzylque. Remarques générales sur la formation des dérivés indazyliques (*Comptes rendus*, t. 128, p. 1425). — Recherches sur la formation des azoliques. Réduction des éthers-oxydes o-nitrobenzylques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 38). — Recherches sur les azoliques. Réduction des dérivés nitrés en solution alcaline (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 211 et 455). — Sur la méthode d'acylation en présence de pyridine (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 276 et 616). — Recherches sur les azoliques. Réduction des acétals et des acides nitrobenzoyliques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 449). — Modifications à la presse à pastiller (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 482 et 815). — Application de la pyridine à la préparation des dérivés amidés, symétriques et dissymétriques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 821). — Sur l'isomérisation de la dibenzamidine (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 821).

3^e série, t. 31, p. 629). — Sur le dosage de l'anthranilate de méthyle et sur quelques-uns de ses dérivés (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 307 et 382). — Recherches sur les azolques. Remarques générales sur la transformation des azolques et des hydrazolques ortho-substitués en dérivés indazyliques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 307 et 382). — Sur quelques dérivés indazyliques (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 368). — Réduction alcaline de l'alcool o-nitrobenzylique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 31, p. 376).

1905. Sur l'acétal bromé (en collaboration avec M. Ledru, *Comptes rendus*, t. 140, p. 794). — Sur la bromuration de la paraldehyde (*Comptes rendus*, t. 140, p. 1693). — Sur quelques dérivés du cyclohexane (en collaboration avec E. Damond; *Comptes rendus*, t. 141, p. 593). — Sur la préparation de l'alcool amylique racémique (en collaboration avec E. Damond; *Comptes rendus*, t. 141, p. 830). — Rectification au sujet de l'azodiphénylméthane (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 33, p. 80). — Sur le dibromacétal (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 33, p. 868). — Préparation de l'alcool amylique racémique (en collaboration avec E. Damond; *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 33, p. 1298).

1908. Sur la cyclohexylacétone (*Comptes rendus*, t. 143, p. 343). — Recherches sur les azolques. Transformation des azolques orthocarboxylés en dérivés c-oxyindazyliques (*Comptes rendus*, t. 143, p. 1153). — Sur la chloruration de la paraldehyde et sur le chloral butyrique (*Comptes rendus*, t. 143, p. 682). — Sur les acides azolques ortho-substitués et sur leur transformation en dérivés c-oxyindazyliques (*Comptes rendus*, t. 143, p. 909). — Recherches dans la série du cyclohexane (en partie en collaboration avec E. Damond et J. Bongrand; *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 35, p. 145, 539 et 544). — Sur la chloruration de la paraldehyde et le chloral butyrique (*Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 1155). — Préparation de l'alcool isoamylique racémique (en collaboration avec E. Damond; *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 35, p. 106).

1907. Sur l'éther-oxyde éthylique de l'alcool α -dichlorisopropylique et sur l'aldéhyde dibromacétique (*Comptes rendus*, t. 144, p. 272). — Recherches sur les dérivés halogénés de l'aldéhyde acétique. Sur le chloral butyrique (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 1, p. 66 et 200). — Recherches sur les azolques. Transformation des azolques orthocarboxylés en oxyindazols (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 1, p. 105, 206 et 228). — Sur l'oxyde éthylique de l'alcool α -dichlorisopropylique (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 178). — Recherches sur les azolques. Préparation de quelques acides azolques (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 216). — Sur le dédoublement des racémiques en lumière polarisée circulaire (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 657). — Recherches sur les azolques. Sur l'aldéhyde benzène-azo-o-benzolique et sa transformation en oxyphénylindazol (en collaboration avec M. de Laborde; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 234). — Recherches sur les dérivés halogénés de l'aldéhyde acétique. Bromuration de la paraldehyde. Préparation et propriétés de l'acétal bromé (en collaboration avec M. Ledru; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 1, p. 71).

1909. Préparation des acides azolques orthocarboxylés (en collaboration avec M. Sevestre; *Comptes rendus*, t. 147, p. 981). — Décomposition catalytique de l'amyglycol-1.5 (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 3, p. 768).

1909. Action du nitrosobenzène sur les amines secondaires (*Comptes rendus*, t. 148, janvier 1909).

1910. Sur les dérivés oxy-indazyliques (*C. R.*, t. 149, p. 1135).

1911. Sur les éthers anthraniliques chlorés et bromés et leur condensation avec le nitrosobenzène (*C. R.*, t. 150, p. 1179; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9, p. 605). — Sur les oxy-indazols (*C. R.*, t. 153, p. 1256; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9, p. 571, 601, 657, 735, 773). — Sur l'acide benzène azoxybenzoïque (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9, p. 739).

1913. Dosage du phosphore dans la lécithine (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. 11, p. 1041).

1913. Sur quelques dérivés de l'acide opianique. — Acide méconine-carbonique (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. 15, p. 443, 465).

1921. Recherches sur l'exploitation et l'utilisation industrielles des principales Laminaires de la Côte bretonne (en collaboration avec M^{lle} Ménager, n° 5 des Mémoires publiés par l'Office des Pêches). — L'iode chez les laminaires (en collaboration avec M^{lle} Ménager et Laurent, *C. R.*, t. 173, p. 931). — Composition des laminaires (id., *C. R.*, t. 173, p. 1116).

1922. Recherches sur la variation de l'iode chez les principales Laminaires de la Côte bretonne (en collaboration avec M^{lle} Ménager; n° 13 des Mémoires publiés par l'Office des Pêches). — Étude biochimique des Laminaires. — Variations des principaux constituants leurs relations, leur dépendance des conditions extérieures, leur rôle (en collaboration avec M^{lle} Laurent et Ménager; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 31, p. 1341). — Sur les variations de composition chimique de l'eau de mer et l'évaluation de la salinité (en collaboration avec M. G. Bertrand et M^{lle} Ménager; *C. R.*, t. 174, p. 1251).

1923. Recherches sur la variation de l'iode chez les principales Laminaires de la Côte bretonne (en collaboration avec M^{lle} Ménager et Laurent; n° 26 des Mémoires publiés par l'Office des Pêches).

1924. Sur l'iode dosable des *Laminaria flexicaulis* (*C. R.*, t. 173, p. 515). — Variation de l'iode chez les *Laminaria flexicaulis* à l'époque de la repousse annuelle; rôle de la zone stipo-frondale (*C. R.*, t. 173, p. 1625). — Dosage simultané de l'iode minéral et organique dans les algues (note de M^{lle} Lelièvre et Ménager; *C. R.*, t. 173, p. 1315). — Sur l'emploi du chlorure de sodium comme étalon dans les analyses d'eau de mer (note de M^{lle} Ménager, *C. R.*, t. 179, p. 195). — Les algues marines et l'Océanographie (*Journal de la Société d'Océanographie*, juillet et septembre 1924).

1925. Recherches sur les transformations et la nature de l'iode des *Laminaria flexicaulis* (en collaboration avec M^{lle} Ménager, Laurent et Lelièvre; n° 41 des Mémoires publiés par l'Office des Pêches). — Deux Conférences faites à l'Institut des Hautes-Études de Belgique: *Les Algues et l'Océanographie*. — L'iode dans les algues et dans la mer. — Sur quelques propriétés de l'iodure stanneux (en collaboration avec M^{lle} Y. Laurent; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 37, p. 1133). — L'iode dissimulé des Laminaires (en collaboration avec M^{lle} Ménager, Laurent et Lelièvre; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 37, p. 1466).

1928. Dosage du rubidium au moyen de l'acide silicotungstique; application de ce réactif à la recherche du rubidium dans les cendres de *L. flexicaulis* (en collaboration avec M^{lle} Ménager; *C. R.*, t. 123, mai 1928).

1929. Évolution de l'iode chez les laminaires (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. 10, p. 1123).

1930. Observations relatives aux iodures d'ammonium quaternaires dérivés de l'éther iodacétique (en collaboration avec L. Piaux et M. Pilaud (*Bull. Soc. chim.* (4), t. 47, p. 1147).

PUBLICATIONS

Conférences faites au Laboratoire de M. Friedel:

La Stéréochimie.

Les dérivés formasyliques.

L'aldéhyde formique.

Collaboration au dictionnaire de Wurts. Principaux articles: Glycérine, Aldéhyde formique, Dérivés iodés, etc.

La Stéréochimie (Collection *Scientia*).

Travaux pratiques de chimie organique (1^{re} édition, en collaboration avec M. J. Dupont (1899); 2^e édition, en collaboration avec M. Marquis (1908).

Introduction à l'étude des complexes biologiques (Leçons au S.P.C.N.), 1928.

RELATIONS

ENTRE

LA STRUCTURE, LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

ET

L'ABSORPTION DES CORPS ORGANIQUES

(DEUXIÈME PARTIE)

Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique, le 10 Juillet 1942

par M^{me} P. RAMART-LUCAS

Les faits décrits dans la première partie de cet exposé ont montré que le parallélisme prévu entre la réactivité des corps organiques, leur structure et leur spectre d'absorption se trouve entièrement vérifié et que, parmi les causes susceptibles de modifier l'état intérieur d'une fonction, il y avait lieu de considérer le « couplage » entre cette fonction et les atomes ou les radicaux auxquels elle se trouve liée, et une déformation des angles valentiels.

Il convient maintenant, après avoir donné une interprétation théorique des changements d'absorption dus à l'une et à l'autre de ces causes, de discuter les raisons susceptibles de changer le comportement chimique « limite » d'une fonction suivant le nombre et la nature des radicaux ou des atomes qui se trouvent au voisinage du groupe fonctionnel et suivant aussi la configuration spatiale de la molécule.

EXPLICATION THÉORIQUE DES VARIATIONS D'ABSORPTION DUES À L'INTERACTION DES CHROMOPHORES ET AUX DÉFORMATIONS D'ANGLES VALENTIELS.

En définitive les variations d'absorption peuvent être produites soit par une interaction entre fonctions présentes dans une molécule, soit encore par une variation dans la valeur normale des angles valentiels.

Il reste à tenter d'expliquer ces phénomènes en tenant compte de leur corrélation avec les propriétés chimiques des corps étudiés.

On pourrait se demander si, même dans le cas de cyclisation, ces changements d'absorption ne correspondent pas à une variation dans l'arrangement du cortège électronique des atomes qui constituent les chromophores (comme cela a été proposé par Jean Perrin (1) pour expliquer les propriétés de N, CO...). J'ai, moi-même, envisagé cette possibilité (2) que M. G. Allard a particulièrement défendue (3), estimant qu'une déformation des angles valentiels ne justifierait pas des modifications spectrales aussi importantes que celles que l'on constate.

Mais si les conceptions du genre de celles imaginées par Jean Perrin sont à considérer pour expliquer les caractères chimiques de certains groupes fonctionnels (comme précisément je l'ai fait dans le cas des azoïques et des sels de diazonium), je ne pense pas qu'on puisse les retenir pour rendre compte des variations d'absorption dont je viens de parler. En effet, les caractères chimiques des corps étudiés sont généralement conservés, ils diffèrent surtout par les vitesses de leurs réactions.

La théorie de R. Lucas (4) explique aisément à la fois la variation d'absorption provoquée soit par une influence mutuelle des fonctions, soit encore par une déformation des angles valentiels. En voici l'essentiel :

S'appuyant sur la théorie électromagnétique suivant laquelle l'absorption dans l'ultra-violet et le visible, serait due à des oscillateurs linéaires formés par des électrons susceptibles de vibrer autour de leur position d'équilibre, R. Lucas suppose que, dans le cas le plus simple, chaque chromophore possède un oscillateur du genre précédant dont les positions d'équilibre sont à des distances définies et les directions de vibration font entre elles des angles déterminés.

Chacun de ces oscillateurs, s'il était seul, aurait une certaine fréquence propre, mais lorsqu'ils sont proches l'un de l'autre de leur influence mutuelle résulte un « couplage ». Le calcul montre que :

1° La fréquence de chaque chromophore ν_1 est remplacée par deux fréquences ν_1 et ν_2 l'une plus grave l'autre plus aiguë que ν_1 .

2° L'influence mutuelle des vibrateurs décroît en raison inverse du cube de leur distance et varie avec leur direction de vibration : le « couplage » étant nul lorsque ces directions sont perpendiculaires et maximum lorsqu'elles sont parallèles.

G. Allard (5) a repris cette idée en utilisant les principes de la mécanique quantique. La variation de la fréquence d'un chromophore sous l'action d'un autre chromophore étant évaluée à partir de l'énergie d'interaction de ces chromophores porteurs de moments électriques. *Il trouve les mêmes résultats que R. Lucas en ce qui regarde le rôle de la distance et des directions de vibration des oscillateurs.*

D'après cela, on peut admettre que le « couplage » de deux fonctions, qui dépend des directions de vibration des oscillateurs électroniques, varie lorsque la valeur des angles valentiels se trouve modifiée, et cela jusqu'à devenir nul lorsque ces directions de vibration sont orthogonales.

Il m'a semblé que cette même explication peut être admise pour justifier les changements d'absorption uniquement attribuables à des déformations d'angles valentiels. Si, en effet, les orbitales des électrons d'un atome se trouvent modifiées par une cause quelconque (effet stérique, fermeture d'une chaîne), les périodes de vibration des électrons vont être modifiées, ce qui entraîne une variation dans leur comportement chimique.

INFLUENCES MÉDIATES.

Il semble donc bien établi que, parmi les causes susceptibles de provoquer un changement dans l'état intérieur d'une fonction, il y ait lieu de considérer (en dehors d'un changement de solvant) un « couplage » entre les atomes ou les radicaux présents dans une molécule et un changement dans la valeur normale des angles valentiels. Cette déformation des angles valentiels pouvant être provoquée soit par la formation d'un cycle, soit par la ramification d'une chaîne au voisinage immédiat de la fonction soit encore à la suite d'une attraction ou d'une répulsion électrostatique s'exerçant dans l'espace entre éléments ou radicaux présents sur une même molécule.

Il y a maintenant lieu d'étudier comment se trouvent modifiées l'absorption et la réactivité chimique d'un groupe fonctionnel lorsque l'on fait varier les éléments ou les radicaux auxquels il est lié.

J'exposerai d'abord l'influence qu'exerce, sur l'absorption et la réactivité chimique « limites » des principales fonctions, la présence à leur voisinage de radicaux alcoyles. Je décrirai ensuite rapidement les modifications que subissent l'absorption et la réactivité de deux fonctions lorsqu'elles sont liées directement.

Enfin, j'analyserai les changements d'absorption et de vitesse de réaction des composés benzéniques suivant le nombre, la nature et la position des éléments ou des radicaux qui se trouvent fixés sur le noyau.

INFLUENCE DES RADICAUX ALCOYLES SUR L'ABSORPTION ET LA RÉACTIVITÉ DES FONCTIONS SIMPLES.

SÉRIE ALIPHATIQUE.

L'étude des variations d'absorption et de réactivité chimique d'une fonction lorsque, à son voisinage immédiat on introduit un nombre croissant de radicaux alcoyles va permettre de discuter, dans les cas les plus simples, l'effet que produit, sur l'état intérieur de la fonction, la présence de ces radicaux.

L'expérience montre que, pour toutes les combinaisons étudiées, appartenant aux séries les plus diverses, l'introduction d'un alcoyle au voisinage d'une fonction est accompagnée d'un changement d'absorption.

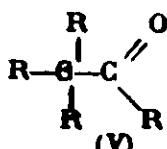
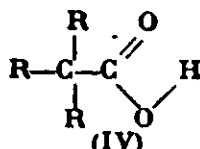
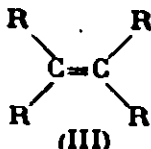
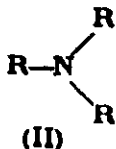
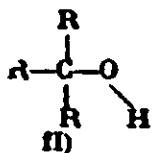
Or, on sait que ces radicaux alcoyles sont entièrement transparents dans tout l'ultra-violet moyen, que leur polarité est nulle (les carbures saturés même dépourvus de symétrie ont un moment nul), et enfin que leur action chimique est très faible.

Il s'ensuit que tout changement d'absorption provoqué par la présence d'alcoyles au voisinage de la fonction peut raisonnablement être attribué à une modification de l'état intérieur de cette fonction par un effet stérique de ces alcoyles.

On est ainsi conduit à penser que l'accumulation de radicaux au voisinage de la fonction a pour conséquence de modifier, par action mécanique due à un effet stérique, les orbitales des électrons de valence des atomes qui constituent la fonction et, par suite, la période de vibration de ces électrons, ce qui explique les variations d'absorption et de réactivité chimique d'une fonction au voisinage de laquelle on introduit des alcoyles.

Dans le cas des alcools, des amines et des dérivés éthyléniques, le remplacement de plusieurs hydrogènes par des alcoyles peut être effectué soit sur l'un des atomes qui constituent la fonction, soit encore sur un carbone situé en position α vis-à-vis de cette fonction alors que, pour ce qui concerne les acides et les cétones de telles substitutions peuvent seulement être faites en position α .

Si l'on représente par des modèles mécaniques les molécules dans lesquelles les hydrogènes fixés au voisinage immédiat de la fonction ont été remplacés par des alcoyles, on se rend compte que, du point de vue stérique, cet effet doit être plus important dans le cas des alcools (I), des amines (II) et des dérivés éthyléniques (III), que dans le cas des acides (IV) et des cétones (V).



Il est par suite intéressant, du point de vue de l'analyse du phénomène, d'étudier la répercussion que peut avoir la présence d'un nombre croissant d'alcoyles sur la réactivité chimique d'une fonction dans l'une et l'autre de ces positions.

Je rappellerai l'hypothèse émise il y a plus d'un demi siècle (1890) par Kehrman suivant laquelle les radicaux situés au voisinage d'une fonction forment autour d'elle une barrière protectrice qui empêche les molécules de réactif de l'atteindre, ce qui aurait pour effet de ralentir les vitesses de réaction. Ce phénomène fut désigné sous le nom d'*empêchement stérique*.

Cette hypothèse, émise à une époque où il n'apparaissait pas encore clairement que, dans une molécule, les atomes ou les radicaux présents exercent des interactions susceptibles de modifier de façon importante leur comportement chimique, n'est plus guère défendue que dans le cas où un ralentissement dans les vitesses de réaction d'une fonction coïncide avec la présence auprès d'elle, de radicaux alcoyles.

Si l'on adopte cette hypothèse de l'*empêchement stérique* on devrait s'attendre à ce que dans les trois premières séries : alcools, amines, dérivés éthyléniques, les alcoyles entourant plus étroitement la fonction, les vitesses de réaction de cette fonction deviennent rapidement très faibles à mesure que le nombre de substituants est plus élevé. Cette influence paralysante des radicaux devrait par suite être moins importante pour les deux dernières séries puisque la substitution se fait dans une position plus éloignée de la fonction.

Or, comme nous le verrons, dans beaucoup de cas c'est l'effet inverse que l'on constate.

Fonction éthylénique.

Absorption. — Les spectres des carbures éthyléniques ont été peu étudiés. Cela tient au fait qu'ils n'absorbent que vers les faibles longueurs d'onde et qu'ils s'obtiennent difficilement à l'état pur.

La présence d'autres chromophores sur les atomes de carbone doublement liés ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, $>\text{CO}$...) provoque un couplage important qui se traduit par un effet bathochrome et par une augmentation parfois considérable de l'intensité d'absorption (voir les fig. 10, 26, 27 du précédent mémoire).

Pour de tels corps (acide cinnamique, styrène, stilbène...) l'introduction d'un alcoyle sur le carbone éthylénique lié à un autre chromophore diminue l'intensité générale de l'absorption et produit le plus souvent un effet hypsochrome comme on peut le voir dans les figures citées et dans la figure 1 qui contient les courbes d'absorption du styrène (courbe 1), de l' α -méthylstyrène (courbe 2) et du triméthylstyrène (courbe 3).

Réactivité chimique. — L'étude des vitesses de réaction suivant le nombre et la nature des atomes ou des radicaux fixés sur les carbones éthyléniques a surtout été faite en mesurant les vitesses de fixation d'hydrogène, de brome et les vitesses d'oxydation par l'acide peracétique.

Cette étude est particulièrement intéressante par le fait qu'elle montre de façon frappante que, suivant le réactif utilisé, l'introduction d'un même radical peut provoquer des effets contraires sur les vitesses de réaction de la fonction.

Je décrirai seulement l'influence qu'exerce la présence de radicaux alcoyles sur la réactivité du groupe éthylénique.

L'introduction de radicaux alcoyles sur les carbones faisant partie de la fonction éthylénique diminue la vitesse de fixation de l'hydrogène en présence du catalyseur et, par contre, augmente considérablement l'activité de cette fonction vis-à-vis du brome et de l'acide peracétique.

1^{re} Hydrogénation. — L'hydrogénation catalytique d'un mélange d' α -pinène et de quelques carbures ainsi que celle d'un mélange d' α -pinène et d'acides cinnamiques

effectuée par G. Vavon (6) (7) a donné les proportions suivantes de composés éthyléniques réduits :

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	96 0/0	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$	65 6/0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$	71	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \cdot \text{COOH}$	32
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3$	70	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	22
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	65	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	18

Pour ces deux séries de composés, la vitesse de réaction diminue à mesure que le nombre des radicaux alcoyles présents sur les atomes de carbone doublement liés augmente.

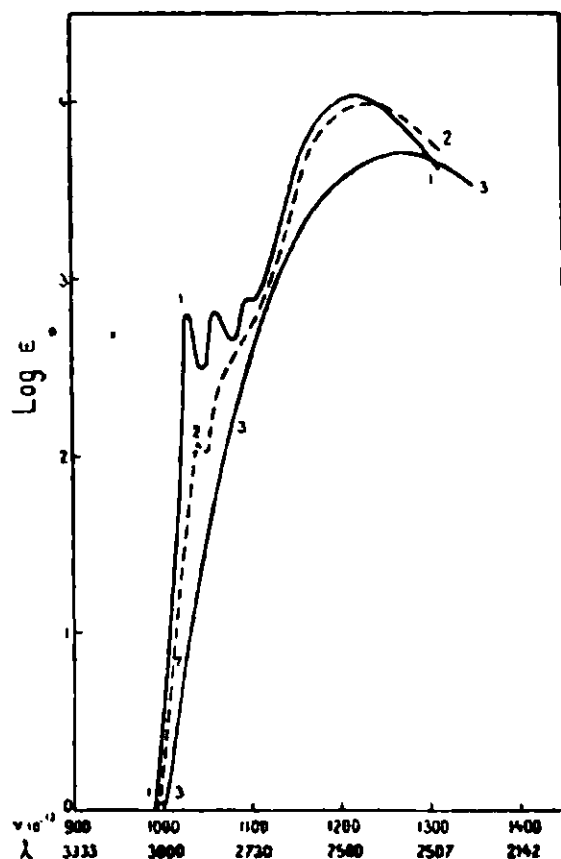


Fig. 1.

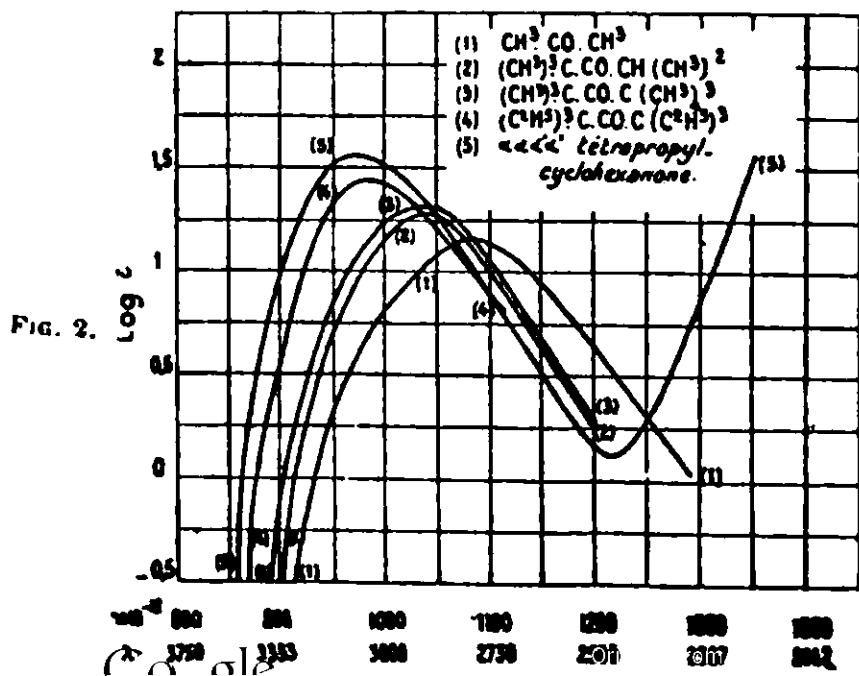
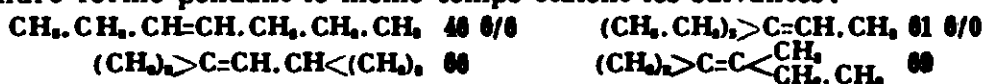


Fig. 2.

2° *Bromuration*. — Qu'il s'agisse de carbures simples, d'acides éthyléniques ou bien encore de dérivés benzéniques, toutes les déterminations faites concernant les vitesses avec lesquelles le brome se fixe sur la double liaison, montrent que l'introduction de radicaux alcoyles sur les carbones de la fonction éthylénique augmente, de façon parfois considérable, la réactivité de la liaison éthylénique vis-à-vis du brome.

C'est ainsi que G. Vavon et Kleiner (6), ayant mesuré les vitesses de réaction du brome avec quelques carbures éthyléniques, ont constaté que les proportions de bromure formé pendant le même temps étaient les suivantes :



C'est également ce qui a été mis en évidence par Sudborough et Thomas (8) dans le cas des acides éthyléniques. Ces savants ont mesuré les constantes de fixation de brome et celles des vitesses d'estérification de ces composés. Il est très intéressant d'observer à ce sujet qu'une même substitution faite sur le carbone α d'un acide α -éthylénique provoque une activité chimique très importante de la fonction éthylénique vis-à-vis du brome et produit au contraire un ralentissement de la réactivité du carboxyle en ce qui concerne l'estérification, comme l'ont montré Sudborough et Davies (9). Dans le tableau suivant se trouvent quelques-uns des résultats obtenus par ces auteurs.

TABLEAU II.

	Constantes de vitesse de fixation de brome K. 10°		Constantes d'estérification K. par $\text{CH}_3.\text{OH} + \text{ClH}$ à 10°	
	Max.	Min.	Ac. éthyléniques	Ac. saturés
$\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$	4,0	0,1	1,026	63,4
$\text{CH}_3.\text{CH}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ cis	60,0	100,0	0,116	12,6
trans	13,0	69,0	0,406	—
$(\text{CH}_3)_2 > \text{C}=\text{CH}.\text{COOH}$	6.800,0	7.000,0	0,285	12,8
$(\text{CH}_3)_2 > \text{C}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11.000,0	11.000,0	0,0524	1,20

Enfin je terminerai cette étude des dérivés éthyléniques en citant les très intéressantes recherches de Boeseken et Stuurman (10) sur l'oxydation des dérivés éthyléniques au moyen de l'acide peracétique. Ces savants ont mesuré les constantes de vitesse d'un grand nombre de carbures éthyléniques appartenant à diverses séries : dérivés alcoylés et arylés de l'éthylène, cyclènes... Ils ont effectué ces mesures à diverses températures afin de déterminer les énergies d'activation E de ces composés ainsi que leur constante d'action B, calculée par la formule d'Arrhénius :

$$\text{Log. K} = - \frac{E}{R.T} + B$$

TABLEAU III.

Substances	T	K. 10°	E	B
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	25	0,10	—	—
$\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}_2$	25,8	4,2	—	—
$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_2.\text{CH}=\text{CH}_2$	26,8	4,3	17.000	10,0
$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_3.\text{CH}=\text{CH}_2$	26,2	6,66	17.400	10,4
$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_4.\text{CH}=\text{CH}_2$	26,8	6,6	—	—
$(\text{CH}_3)_2 > \text{C}=\text{CH}_2$	26,8	92,0	15.000	10,4
$\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$	26,8	93,0	—	—
$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$	26,8	97,7	16.000	10,0
$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$	26,2	102,0	16.800	10,2
$(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_3$	26,4	1.028,0	14.000	10,8
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}_2$	25,8	11,8	13.900	8,3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}=\text{CH}_2$	25,8	48,0	16.200	10,6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > \text{C}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$	26,1	6,70	16.100	8,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	26,4	21,9	13.800	8,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} > \text{CH}_2 \end{array}$	20,8	180,0	14.000	9,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 < \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} > \text{CH}_2 \end{array}$	15,2 25,8	40,0 129	15.000	10,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}=\text{CH} > \text{CH}_2 \end{array}$	25,8	2.220,0	13.050	10,6

(Boeseken et Stuurman).

L'examen de ces résultats permet de faire les observations suivantes :

a) Dans la série aliphatique *la constante de vitesse est sensiblement la même pour un même nombre de substituants. Elle augmente de façon considérable quand on passe des carbures monosubstitués aux dérivés disubstitués et de ceux-ci aux carbures trisubstitués.*

La constante d'action qui, d'après ce qui est généralement admis, représente la fraction de chocs efficaces devrait par suite diminuer à mesure que l'encombrement augmente au voisinage de la fonction. Or, elle reste sensiblement constante pour tous les corps étudiés dans la série aliphatique.

Par contre, dans cette même série, l'énergie d'activation diminue régulièrement à mesure que le nombre des substituants augmente. On est par suite conduit à penser *que les variations observées dans les vitesses de réaction sont dues en grande partie, sinon uniquement, au changement dans l'énergie d'activation de ces produits, ce qui est en opposition avec la conception de l'empêchement stérique.*

b) En ce qui concerne les dérivés aromatiques du styrolène on peut constater que les constantes de vitesse, les énergies d'activation et les constantes d'action ne varient pas dans un même sens à mesure que le nombre des substituants augmente. La vitesse de réaction diminue dans l'ordre : diphényl-, monophényl- et triphényl-éthylène, alors que les énergies d'activation et les constantes d'action diminuent quand on passe du diphényl- au triphényl-éthylène et de celui-ci au styrolène.

c) Dans le cas des cyclènes il y a lieu de considérer d'une part, l'influence du nombre de carbones qui forment le cycle et d'autre part celle de la présence d'alcoyles sur la fonction éthylénique.

Ainsi que cela a déjà été constaté dans la série des cyclanones et dans celle des acides cyclanone-carboxyliques, la réactivité du groupe fonctionnel ne varie pas régulièrement dans un même sens à mesure que le nombre des chaînons du cycle augmente. Par contre, l'énergie d'activation s'élève régulièrement à mesure que la longueur de la chaîne fermée augmente.

En ce qui concerne la constante d'action, qui du point de vue de l'empêchement stérique devrait augmenter en même temps que le nombre de chaînons du cycle, on constate que c'est le phénomène inverse qui se produit.

Enfin, la présence du radical méthyle sur le cyclopentène a pour effet de faire passer la constante de vitesse de ce carbure de 185 à 2.200.

En résumé. — *La présence de radicaux alcoyles sur l'atome qui porte le groupe fonctionnel dans les alcools, amines, carbures éthyléniques, provoque le plus souvent une augmentation de la réactivité chimique de cette fonction ce qui est en opposition complète avec la conception de l'empêchement stérique.*

Si la substitution, au lieu de se faire sur l'atome même qui porte la fonction, a lieu en α (donc plus loin de la sphère d'action de la fonction), c'est en général un affaiblissement des caractères fonctionnels qui est observé.

Fonction alcool.

Par suite de la transparence des alcools dans l'ultra-violet moyen, et par suite aussi de la difficulté avec laquelle ces substances peuvent être obtenues à l'état optiquement pur, aucune recherche systématique concernant les spectres d'absorption des dérivés alcoylés du méthanol, présentant des garanties suffisantes pour que l'on puisse en faire état, ne semble avoir été publiée. Pour ces composés il ne sera donc possible que de discuter les relations entre la réactivité et la structure.

L'étude de la réactivité des alcools a surtout été faite en mesurant leurs vitesses d'estérification et les vitesses d'hydrolyse ou de saponification de leurs esters.

Les premières recherches systématiques entreprises en vue de comparer les vitesses d'estérification des alcools suivant le nombre des radicaux fixés sur le carbone porteur de l'hydroxyle, furent celles de Menshutkine (11). En chauffant à 150°, en tubes scellés, un mélange d'alcool et d'acide acétique, ou bien encore en traitant les alcools à 100° par de l'anhydride acétique en solution benzénique ce savant constate que la proportion d'ester formé en un temps donné, décroît dans le sens : alcools primaires, secondaires, tertiaires. Au bout d'une heure il se forme de 66 à 69 0/0 d'ester dans le cas d'un alcool primaire, de 17 à 26 0/0 dans le cas d'un alcool secondaire et de 0,86 à 2,15 s'il s'agit d'un alcool tertiaire. *Observons que les conditions dans lesquelles ces estérifications ont été faites sont favorables à la déshydratation des alcools tertiaires.*

Michael (12), en estérifiant les alcools avec de l'acide trichloracétique à la température de 25°, Petrenko-Kritschenko (13) en utilisant soit l'acide acétique, soit encore l'acide trichloracétique en solution benzénique à 100°, trouvent, l'un et l'autre, que les alcools tertiaires s'estérifient plus vite que les secondaires.

Sur le tableau suivant sont indiquées les constantes de vitesse d'estérification trouvées par Michael (colonne I) et par Petrenko-Kritschenko avec l'acide trichloracétique (colonnes II et III)

TABLEAU IV.

I	K.10 ⁻³	II	K.10 ⁻³	III	K.10 ⁻³
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .OH	1.200	CH ₃ .CH ₂ .OH	2.550	C ₆ H ₅ .CH ₂ .OH	815
CH ₃ .CHOH.CH ₂ .CH ₃	90	(CH ₃) ₂ .CH.OH	644	(C ₆ H ₅) ₂ .CH.OH	127
(CH ₃) ₃ .C.OH	118	(CH ₃) ₃ .C.OH	692	(C ₆ H ₅) ₃ .C.OH	197

En résumé. — Si l'on considère les mesures faites dans des conditions telles que la réaction conduisant à la formation de carbures éthyléniques par déshydratation des alcools tertiaires a le moins de chance de se produire, la vitesse d'estérification augmente quand on passe de l'alcool secondaire à l'alcool tertiaire, ce qui est en opposition avec l'hypothèse de l'empêchement stérique.

Fonction amine.

Comme dans le cas des alcools, et pour les mêmes raisons, il ne sera possible que de discuter des relations entre structure et réactivité.

L'activité de la fonction amine, suivant le nombre et la nature des radicaux alcoyles a surtout été étudiée par Menschutkine (14) qui a mesuré les vitesses avec lesquelles ces composés se combinent aux balogénures d'alcoyles. Sur le tableau sont réunis quelques-uns des résultats obtenus par ce savant.

Avec le bromure de méthyle, la vitesse d'alcoylation augmente dans le sens : NH₃, amine primaire, amine secondaire, amine tertiaire. De même, avec les anilines, la réaction avec le bromure d'allyle est plus rapide quand on passe de l'amine primaire à l'amine secondaire.

Par contre, si l'on mesure la vitesse de réaction des amines primaires α-alcoylées, on constata qu'elle diminue à mesure que le nombre des alcoyles augmente.

TABLEAU V.

Constantes de vitesse d'alcoylation des amines.

Halogénure	CH ₃ . Br		CH ₂ =CH. CH ₂ . Br		CH ₂ =CH. CH ₂ . Br	
Substance	K.10°		K.10°		K.10°	
	51°	100°	100°		100°	
NH ₃	1.390	5.471	CH ₃ .NH ₂	8.302	C ₆ H ₅ .NH ₂	68
CH ₃ .NH ₂	8.362	31.910	CH ₃ .CH ₂ .NH ₂	3.407	C ₆ H ₅ .NH. CH ₃	504
(CH ₃) ₂ .NH	36.893	69.954	(CH ₃) ₂ .CH.NH ₂	1.267	(Menschutkine)	
(CH ₃) ₃ .N	34.264	47.437	(CH ₃) ₃ .C.NH ₂	314		

Ici encore, et contrairement à l'hypothèse de l'empêchement stérique, la vitesse augmente avec le nombre de substituants lorsque ceux-ci sont le plus proche de la fonction. Lorsque la substitution a lieu sur le carbone en α c'est le phénomène inverse que l'on observe.

[Fonction acide et fonction amide.

L'alcoylation en α des acides et des amides et accompagnée d'un déplacement de l'absorption vers le visible, comme on peut le voir sur la figure 3 qui contient les courbes de l'acide acétique et de l'acide diméthylheptylacétique et sur la figure 4 sur laquelle se trouve tracées les courbes de la butyramide, de la diéthylacétamide et de la diméthylheptylacétamide (Grunfeld) (15).

D'après les mesures de vitesse d'estérification des acides et de formation des amides α-substitués la réactivité de ces composés diminue à mesure que le nombre de substituants augmente. C'est ce qu'indiquent les résultats obtenus par Sudborough et ses collaborateurs (16). Sur le tableau suivant se trouvent les constantes de vitesse d'estérification par CH₃.OH + ClH à 15° de quelques acides.

Constantes d'estérification par CH₃.CH₂.OH à 15°

	K		K
CH ₃ .COOH	3,661	(CH ₃) ₂ .CH.COOH	1,019
CH ₃ .CH ₂ .COOH	31049	(CH ₃) ₃ .C.COOH	0,691

De même, la formation d'amide est ralentie par la présence de radicaux alcoyles en α vis-à-vis de la fonction. C'est ainsi que si l'on chauffe pendant 1/2 heure à 120° la diméthylamine avec l'acide butyrique, on obtient 76 0/0 d'amide alors que, dans les mêmes conditions, l'acide isobutyrique n'en fournit que 48,57 (0/0. Menshutkine (17)).

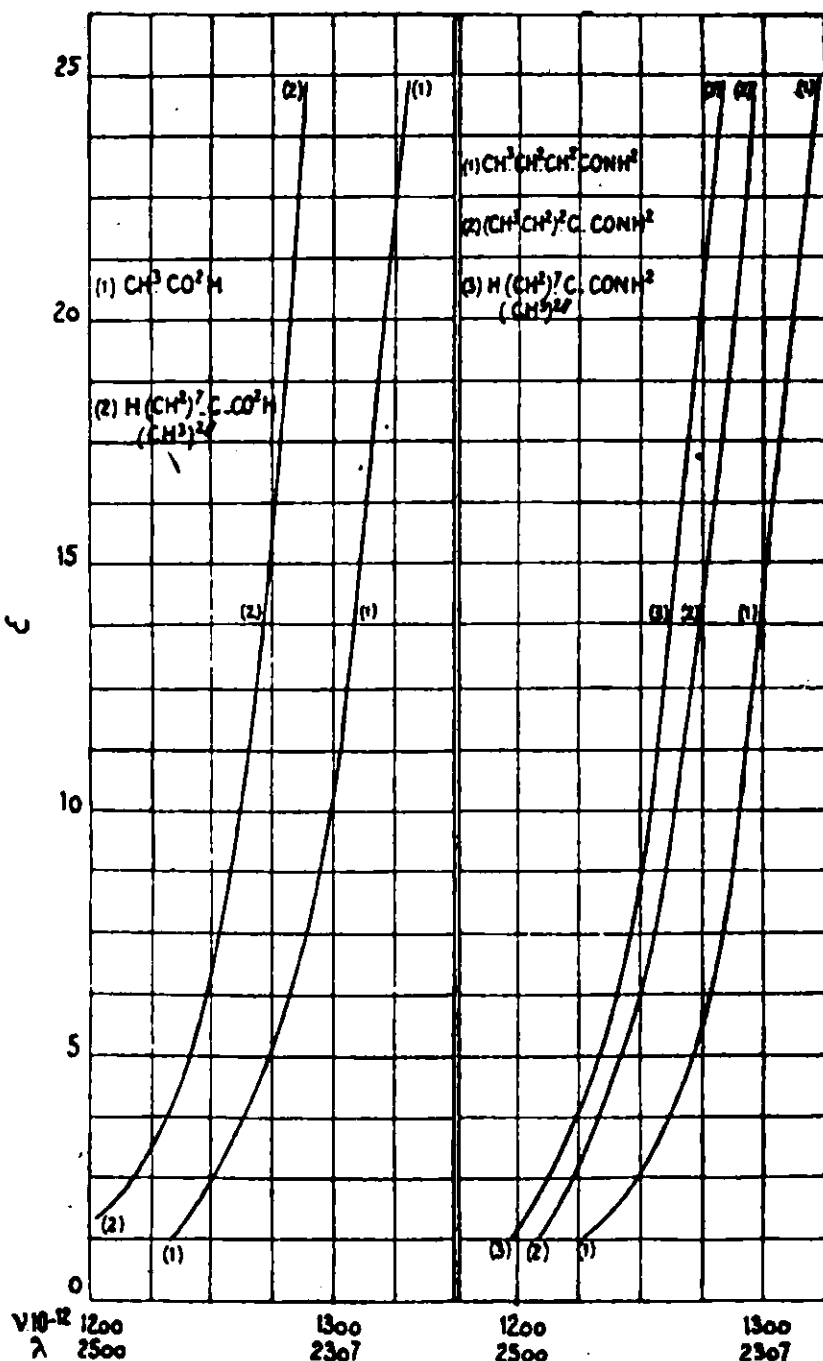


FIG. 3.

FIG. 4.

Fonction cétone.

Avec M^{me} Bruzeau (18) j'ai montré que si l'on remplace successivement tous les atomes d'hydrogène de l'acétone par des radicaux alcoyles, le maximum d'absorption de la bande cétonique se déplace vers les grandes longueurs et l'intensité de ce maximum s'élève progressivement à mesure que le degré de substitution augmente (voir sur la fig. 2 les courbes d'absorption d'un certain nombre d'alcoylacétone).

Avec R. Cornubert (19), j'ai observé un phénomène tout à fait semblable dans les séries des α -allyl- et α -propylcyclanones. A mesure que le nombre de substituants augmente, la bande cétonique se déplace vers le visible et devient plus intense.

Il est intéressant de remarquer que, toutes choses égales par ailleurs, la bande

principale des allylcyclanones possède une intensité d'absorption plus élevée que celle des alcoylcyclanones (voir fig. 5). Or, la fonction éthylénique se trouve

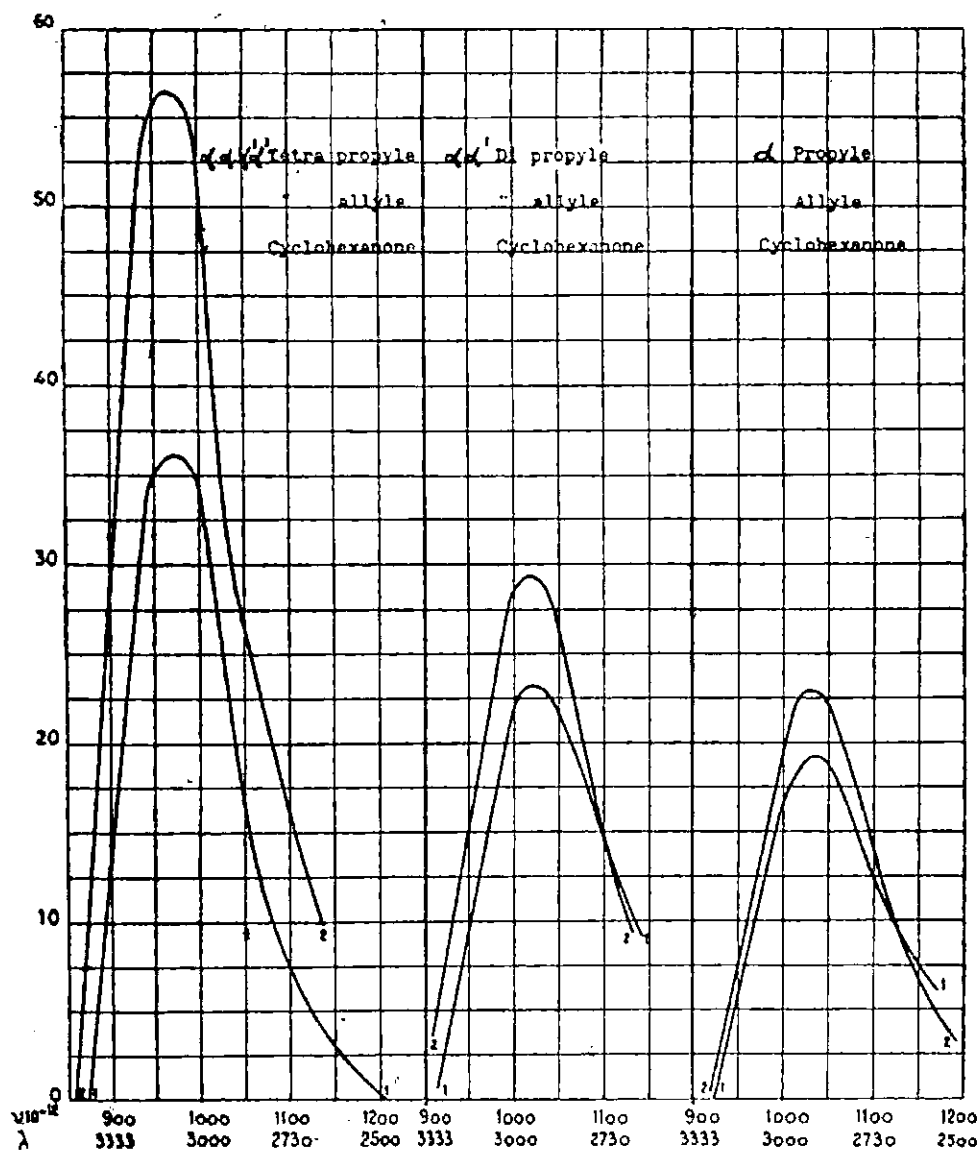


FIG. 5.

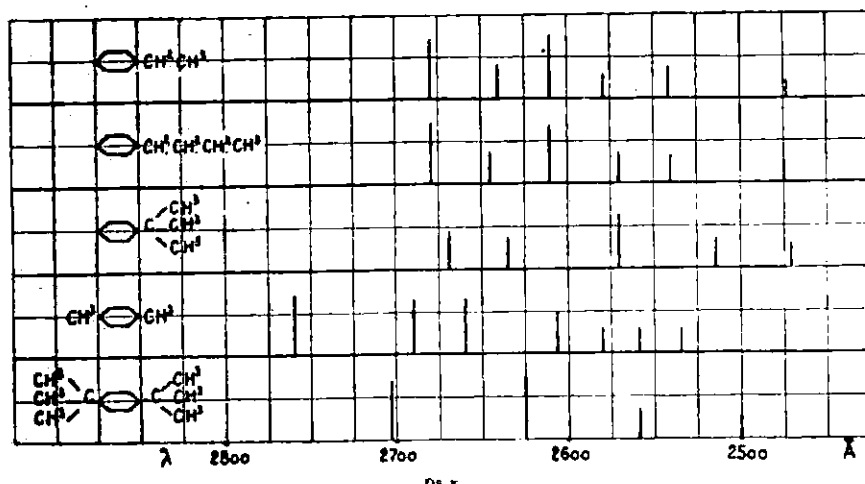
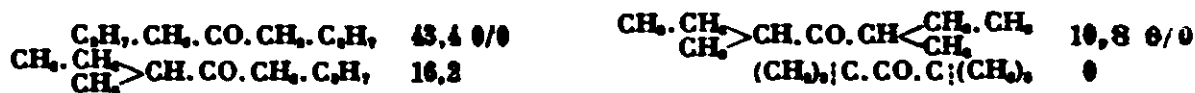


FIG. 6.

séparée par deux carbones méthaniques du carbonyle cétonique, en sorte que cette différence de sensibilité à l'absorption ne peut être attribuée à une interaction entre les deux fonctions, se transmettant par la chaîne, mais à un effet stérique.

On est ainsi amené à supposer que la différence dans la valeur des angles que font les liens valentiels libres issus des carbones éthyléniques provoque un encombrement spatial différent de celui des radicaux saturés.

En ce qui concerne l'influence des radicaux alcoyles sur la réactivité chimique elle est tout à fait semblable à celle qui a été observée dans le cas des acides. La présence de radicaux en α vis-à-vis de la fonction diminue la vitesse des réactions caractéristiques du carbonyle cétonique. C'est ainsi que G. Vavon (20) trouve que les quantités de cétone ayant réagi avec le chlorhydrate d'hydroxylamine au bout de 100 minutes sont les suivantes :



Il est à remarquer que, dans le cas des cyclanones, la réactivité du carbonyle augmente, toutes choses égales par ailleurs, quand on passe des allylcyclanones aux propylcyclanones.

INFLUENCE D'UNE SECONDE FONCTION.

Il a été établi au début de cet exposé que lorsque deux chromophores sont liés directement, l'interaction qu'ils exercent a pour conséquence de modifier de façon parfois très importante leurs absorptions et leur comportement chimique « limites ». Je donnerai seulement quelques nouveaux exemples concernant les variations dans les vitesses de réaction des acides possédant en α les groupes fonctionnels : alcool, éther oxyde, groupe éthylénique, cétone.

Acides alcools et acides alcoxylés.

Palomaa et ses collaborateurs (21) ont montré que les acides alcools s'estérifient plus rapidement que les acides non substitués ayant un même nombre d'atomes de carbone. C'est le phénomène inverse que l'on observe si l'on transforme l'hydroxye en fonction éther oxyde. Le degré de la fonction alcool influe sur la vitesse de réaction. Cette vitesse est plus faible si la fonction est primaire que si elle est secondaire.

TABLEAU VI.

Esters hydroxylés et alcoxylés

Constantes de vitesses d'hydrolyse par ClH à 25°

HO. CH ₂ . CO. CH ₂ . CH ₃	71,6	CH ₃ . O. CH ₂ . CO. CH ₂	37,3
CH ₃ . CO. CH. CH ₃	66,0	CH ₃ . CO. CH ₂	66,0
CH ₃ . CHO. CO. CH ₂	78,0	CH ₃ . O > CH. CO. CH ₂	23,9
CH ₃ . CH ₂ . CO. CH ₂	44,3	CH ₃ . CH ₂ . CO. CH ₂	72,4

Constante de saponification alcaline à 15°

[HO. CH ₂ . CO. CH ₂ . CH ₃	28,0	CH ₃ . O. CH ₂ . CO. CH ₂ . CH ₃	55
--	------	--	----

(Palomaa)

Enfin, contrairement à ce qui se passe pour l'estérification, les constantes de saponification alcaline sont beaucoup plus faibles pour les esters qui possèdent une fonction alcool libre que pour les acides α -alcoxylés. Sur le tableau VI sont groupés quelques-uns des résultats obtenus par Palomaa.

Acides halogénés.

Il est intéressant d'observer que, suivant les conditions dans lesquelles on effectue l'estérification de ces acides, les vitesses de réaction varient dans un sens différent à mesure que le degré de substitution par les halogènes augmente. C'est ainsi que, d'après Sudborough et Lloyd (22), si l'on opère en présence de catalyseur (ClH) la constante de vitesse d'estérification diminue quand on passe de l'acide mono halogéné à l'acide di-, puis trisubstitué. Par contre, Lichty (23) a trouvé que la vitesse de l'estérification par l'éthanol sans catalyseur augmente en même temps que le nombre d'atomes d'halogène (voir le tableau VII).

TABLEAU VII.

Acides halogénés

Constantes de vitesse d'estérification par $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.OH} + \text{ClH}$ à $14,5^\circ$

$\text{CH}_3\text{.COOH}$	3,661	$\text{CH}_3\text{.COOH}$	3,661
$\text{Cl.CH}_2\text{.COOH}$	2,432	$\text{Br.CH}_2\text{.COOH}$	1,984
$\text{Cl}_2\text{.CH.COCH}_3$	0,884	$\text{Br}_2\text{.CH.COCH}_3$	0,851
$\text{Cl}_3\text{.C.COCH}_3$	0,657	$\text{Br}_3\text{.C.COCH}_3$	0,613

(Sudborough et Loyd)

Vitesses moyennes d'estérification par $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.OH}$ à 80°

	après 1 m.	après 3 m.	après 5 m.	Limita
$\text{Cl.CH}_2\text{.COOH}$	1,78	1,88	1,88	63,65
$\text{Cl}_2\text{.CH.COCH}_3$	4,56	3,77	3,30	71,88
$\text{Cl}_3\text{.C.COCH}_3$	0,99	0,31	4,65	74,0

(Lichty)

Acides éthyléniques.

La présence d'une fonction éthylénique diminue de façon très importante les vitesses d'estérification des acides, en présence de catalyseurs, ainsi que les vitesses d'hydrolyse de leurs esters, comme l'ont montré Sudborough et Williams (24) (voir le tableau VIII).

Les vitesses de saponification par $(\text{HO})_2\text{Ba}$ diminuent assez fortement quand on passe de l'ester acrylique à l'ester crotonique. La constante de vitesse de ce dernier composé est beaucoup plus faible que celle de l'ester saturé correspondant. On trouvera sur le tableau les résultats des mesures de vitesse de réaction des termes les plus simples de la série, ainsi que ceux obtenus en mesurant les vitesses d'estérification de l'acide pyruvique et les vitesses d'hydrolyse de son ester effectuées par J. J. Sudborough (25). La présence d'une fonction cétone diminue la vitesse d'estérification des acides α cétoniques en présence de catalyseurs et augmente celle d'hydrolyse des esters.

TABLEAU VIII.

Acides éthyléniques

Constantes de vitesse d'estérification par $\text{CH}_3\text{.OH} + \text{ClH}$ à 15°

$\text{CH}_2=\text{CH.COCH}_3$	3,00	$\text{CH}_3\text{.CH=CH.COCH}_3$	1,084
$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.COCH}_3$	91,0	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COCH}_3$	59,0

Constantes de vitesse d'hydrolyse par ClH à 20°

$\text{CH}_2=\text{CH.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	4,15	$\text{CH}_3\text{.CH=CH.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	3,25
$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	119,0	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	95,7

Constantes de vitesse de saponification par $(\text{HO})_2\text{Ba}$ à 20°

$\text{CH}_2=\text{CH.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	5,73	$\text{CH}_3\text{.CH=CH.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	0,832
$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	5,44	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	9,313

Acides cétoniques

Constantes de vitesse d'estérification par $\text{CH}_3\text{.OH} + \text{ClH}$ à 15°

$\text{CH}_3\text{.CO.COCH}_3$	33,3	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COCH}_3$	91,0
--------------------------------	------	---	------

Constantes de vitesse d'hydrolyse par ClH à 15° K. 10^4

$\text{CH}_3\text{.CO.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	39,5	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{CH}_2\text{.CH}_3$	71,4
---	------	--	------

(Sudborough)

SÉRIE BENZÉNIQUE.

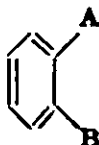
On peut considérer tout carbure aromatique comme un chromophore unique d'un degré de complexité plus élevé que celui des chromophores simples que constituent les groupes fonctionnels précédemment étudiés.

L'introduction sur un tel carbure d'un élément ou d'un radical (soit A) est donc tous les cas accompagnée d'un changement d'absorption dont l'importance variable suivant la nature de A.

Si l'on fixe un second substituant (soit B), le changement d'

qui en résulte dépend non seulement de la nature de B mais aussi de sa position vis-à-vis de A sur le noyau aromatique.

Alors qu'en série grasse il est possible d'étudier l'effet de la substitution, selon les cas, soit sur la fonction même soit en α vis-à-vis de cette fonction, dans le cas des combinaisons aromatiques la position la plus proche du groupe fonctionnel est la position ortho, laquelle se trouve en β vis-à-vis de la fonction.



Lorsque A et B sont en position ortho il y a lieu de considérer, d'une part, l'influence mutuelle qui s'exerce entre A, B et le radical aromatique et, d'autre part, l'interaction qui se produit entre A et B par suite de leur proximité.

Cette interaction due au voisinage de A et B a été mise en évidence par l'étude des moments électriques, étude qui pourra sans doute contribuer à préciser la nature du phénomène. Rappelons en effet que les recherches effectuées sur les dérivés benzéniques ont montré que certains substituants se trouvent dans le prolongement de l'un des axes du benzène alors que d'autres (en particulier les groupes azotés et les radicaux oxygénés) forment un angle avec cet axe.

Le tableau IX contient les valeurs des moments électriques, celles des angles que font ces moments avec l'un des axes du benzène ainsi que le signe de la polarité, vis-à-vis du noyau, de quelques radicaux (X) dans les composés $C_6H_5.X$.

TABLEAU IX.

Moments électriques des dérivés benzéniques $C_6H_5.X$

X.....	Cl	NO ₂	NH ₂	OH	CH ₃	O.CH ₃	CH ₂ Cl	CHO
$\mu \cdot 10^{-18}$	1,55	3,95	1,53	1,74	1,25	2,90	1,85	2,75
Charge v. à v. du noyau..	—	—	+	+	+	+	—	—
Angles.....	0	9	40°	85°	0	75°	60°	37°

Moments électriques des dérivés ortho substitués $C_6H_4 \begin{smallmatrix} A \\ B \end{smallmatrix}$

A.....	Cl	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NO ₂	NO ₂	OH	CH ₃
B.....	CH ₂ Cl	NH ₂	NO ₂	O.CH ₃	CH ₂ .Cl	O.CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	O.CH ₃
$\mu \cdot 10^{-18}$ } Obs..	2,3	1,44	4,35	1,48	4,0	4,82	2,83	1,0
Calc.,	2,09	2,73	3,64	2,06	4,75	8,98	2,39	1,84
Différence.....	— 0,29	— 1,29	+ 0,71	— 0,58	— 0,75	+ 0,84	+ 0,49	— 0,84

Par ailleurs, le moment électrique d'un dérivé disubstitué peut être calculé en évaluant la composante vectorielle des moments de chacun des substituants. Soit, par exemple, à calculer le moment d'un chloro-phénol. Le moment attribué respectivement à OH et à Cl étant de 1,74 et 1,55, le calcul donne pour le moment résultant $\mu \cdot 10^{-18} = 2,65$.

Or, on a observé qu'il arrive fréquemment que lorsque les substituants se trouvent en méta et en para les moments ainsi calculés coïncident sensiblement avec ceux qui sont observés.

Par contre, les ortho-dérivés ont des moments qui, le plus souvent, sont différents de ceux qu'ils devraient théoriquement posséder, comme le montrent les résultats donnés dans le tableau IX.

Une augmentation dans la composante des moments par rapport à la valeur calculée correspond à un rapprochement des substituants faisant partie des moments, et inversement une diminution de la composante signifie un éloignement des mêmes charges électriques.

Il semble raisonnable de penser que l'anomalie observée pour les moments électriques des dérivés ortho substitués du benzène provient de ce que, par suite d'une attraction ou d'une répulsion électrostatique des substituants, la valeur des angles valentiels se trouve modifiée.

Influence des alcoyles.

Quand, dans le noyau benzénique, on remplace un hydrogène par un élément ou un radical, son absorption change de façon importante même si le substituant est un alcoyle. Les carbures $Ar.(CH_3)_n.CH_3$ atteignent leurs absorptions limites dès que n est égal à 1.

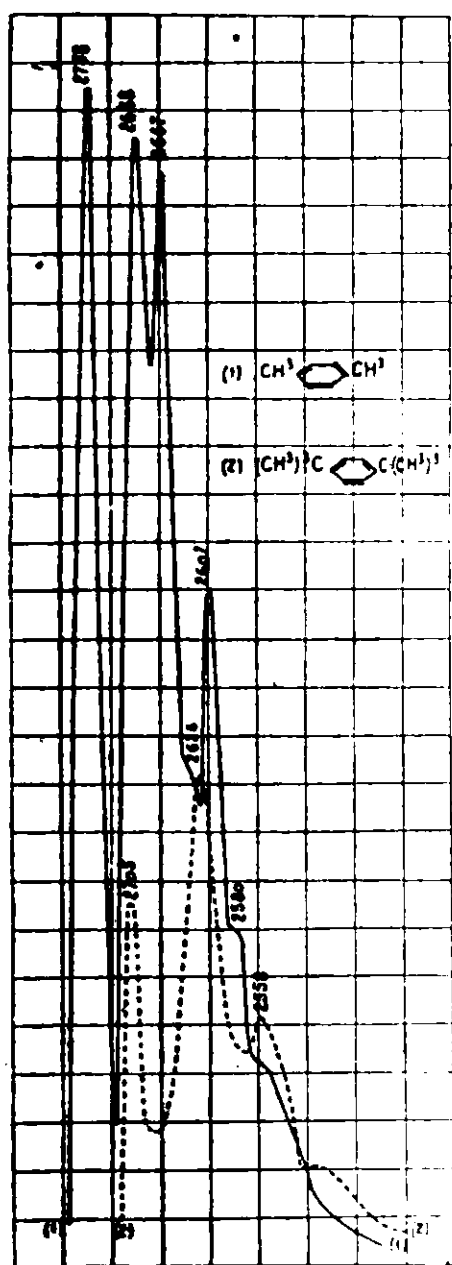
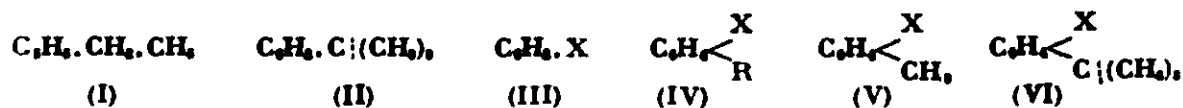
Si dans l'éthylbenzène (I), on remplace les H en α par deux CH_3 (II), cette substi-

tution est accompagnée d'un changement d'absorption. Non seulement la position et l'intensité des bandes fines qui caractérisent l'éthylbenzène sont modifiées mais encore certaines d'entre elles disparaissent.

Sur la figure 6 sont indiquées les positions des maxima des bandes qui forment le spectre des éthyl-, butyl-, pseudobutyl-, 1.4-diméthyl- et 1.4-dipseudobutylbenzènes et la figure 7 contient les enregistrements, au microphotomètre, des bandes fines qui caractérisent les spectres du paraxylène et du 1.4-dipseudobutylbenzène.

Comme les alcoyles sont par eux-mêmes transparents dans l'U. V. moyen, et que la substitution n'a pas lieu directement sur le noyau aromatique, on peut en déduire que l'accumulation des radicaux alcoyles au voisinage du noyau le déforme par une action mécanique.

D'après cela il était à penser que si, sur un dérivé mono substitué (III), on introduit un radical R (IV) l'absorption de ce composé doit être différente suivant le degré



(III), (V) et (VI) dérivés de la benzamide, de la propiophénone-oxime et de l'acétanilide.

Quand on passe du terme (III) à son dérivé orthométhylé, l'absorption change relativement peu dans le cas des anilines et des amides. Par contre, pour les séries des anilides et des oximes, les spectres présentent des différences importantes. Enfin le remplacement de CH_3 par $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ est accompagné dans tous les cas d'une grande modification d'absorption.

D'après cela on doit s'attendre à ce que le comportement chimique des carbures benzéniques Ar. R se montre différent suivant que R est ramifié ou non au voisinage immédiat du noyau. De même, la réactivité de la fonction X dans les molécules étudiées doit être très différente. J. Hoch, qui a préparé toutes ces substances à l'état très pur, devait entreprendre l'étude des vitesses de réaction de ces composés, mais ses recherches ont été interrompues en septembre 1939.

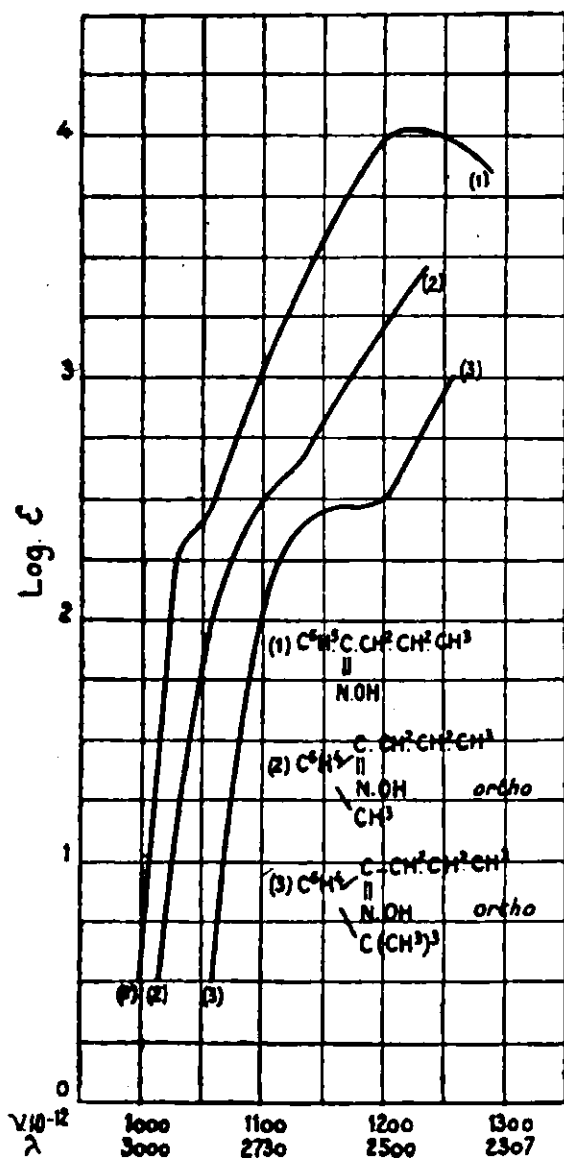


FIG. 9.

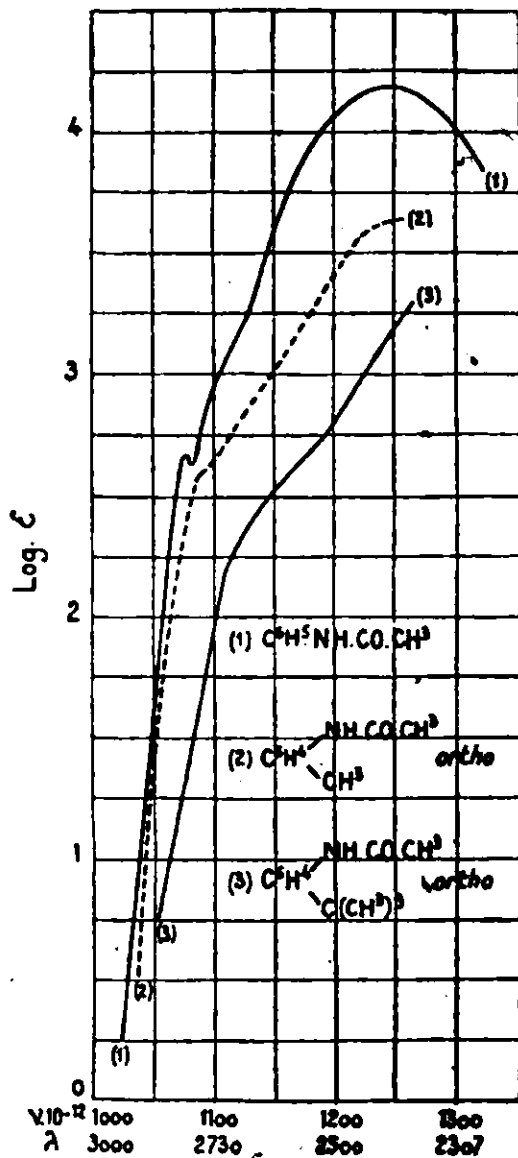


FIG. 10.

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE DES DÉRIVÉS BENZÉNIQUES ORTHO DISUBSTITUÉS.

Lorsque la vitesse de réaction d'une fonction en position ortho vis-à-vis d'un substituant se trouve diminuée on a cru pouvoir invoquer, comme cause de ce ralentissement dans les caractères fonctionnels de la molécule, un « empêchement, stérique. Or, en fait, comme cela a été mis en évidence dans la série grasse, nous verrons que suivant la nature du groupe fonctionnel, suivant les conditions de la réaction, la présence d'un substituant en ortho a très souvent pour effet de provoquer une accélération et non une diminution dans les vitesses de réaction.

Fonction acide.

Les résultats obtenus en mesurant les vitesses d'estérification des acides benzolques ortho substitués montrent que pour un même substituant occupant une position identique vis-à-vis du carboxyle la réactivité de cette fonction peut être très différente suivant les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction.

C'est ainsi que Sudborough et Turner (26), en estérifiant un grand nombre de dérivés ortho substitués de l'acide benzolque par $\text{CH}_3\text{.OH}$ en présence de catalyseur à la température de 15° , trouvent que, sauf en ce qui concerne les groupes phénoxy et acétyle, tous les substituants diminuent par leur présence l'activité du carboxyle.

Par contre, Michaël et Oechsli (27) qui traitent ces mêmes acides par l'alcool absolu à 135° sans catalyseur, constatent que la présence, en ortho, des halogènes et du groupe nitro, provoque une élévation de la vitesse de réaction. Un certain nombre des résultats obtenus par ces auteurs sont réunis dans le tableau X.

TABLEAU X.
Estérification des acides benzoïques substitués
Par $\text{CH}_3\text{.OH} + \text{ClH}$ à 15° Par $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.OH}$ à 135°

Substance	K. 10°	O/O d'ester formé après 14 heures
Acide benzoïque ...	122,0	20,4
o. Méthyl — ...	89,0	13,1
o. Chloro — ...	46,0	22,0
o. Bromo — ...	37,0	20,0
o. Iodo — ...	28,2	19,0
o. Nitro — ...	8,0	18,3
o. Hydroxy — ...	5,6	16,1
o. Phénoxy — ...	205,6	
o. CO.CH_3 — ...	8.800,0	
	(Sudborough)	(Michael)

Fonction chlorure d'acide Ar.COCl.

Les vitesses d'hydrolyse de ces composés ont été mesurées par G. Berger et Olivier (29). Ces savants, qui ont effectué l'hydrolyse au moyen d'un mélange d'acétone et d'eau, trouvent que tous les dérivés substitués en ortho ont une réactivité plus élevée que celle du chlorure de benzoyle lui-même (voir sur le tableau XI les résultats de ces mesures) (avec CH_3 en ortho, il est impossible de mesurer les vitesses de réaction tellement cette réaction est vive).

Fonction éther halogéné Ar.CH₂.Cl.

La présence des halogènes et du groupe nitro vis-à-vis du groupe $\text{CH}_2\text{.Cl}$ provoque une diminution de la constante de vitesse de saponification de la fonction éther halogénée. Par contre l'introduction d'un groupe méthyle en ortho augmente considérablement cette constante, comme on peut le voir sur le tableau XI.

Fonction amine Ar.NH₂.

L'absorption des anilines ne varie pas de façon importante quand on passe de ces composés à leurs dérivés alcoylés sur le noyau. Il se produit seulement une faible augmentation de l'intensité d'absorption et un léger déplacement des bandes, sans que leur forme subisse de changement appréciable.

Menschutkine qui a mesuré les vitesses avec lesquelles ces substances se combinent avec le bromure d'allyle, trouve que, sauf en ce qui regarde l'ortho tpluidine, les vitesses de réaction des dérivés méthylés sont plus élevées que celles de l'aniline, comme on peut le voir sur le tableau XI qui contient les résultats obtenus par cet auteur.

Ar.CO.Cl		Ar.CH ₂ .Cl		Ar.NH ₂	
Vitesse d'hydrolyse		Vitesse de saponification		Ar.NH ₂ + $\text{CH}_2=\text{CH.CH}_2\text{.Br}$	
	K. 10°		K _{30°} K _{83°}		K _{100°}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.Cl}$	26	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.Cl}$	11,1 15,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$	63
o. CH_3	très élevée	o. CH_3	55,0 75,0	2-méthyl	64
o. NO_2	46	o. NO_2	0,52 1,3	2.3-diméthyl	400
o. Cl	38	o. Cl	— 5,5	2.6-diméthyl	120
o. Br	35	o. Br	2,36 4,4	2.4.6-triméthyl	115

Fonction acétanilide Ar.NH.CO.CH_3 .

En ce qui regarde l'absorption de ces composés, on constate que toute substitution en ortho modifie de façon importante le spectre d'absorption de l'acétanilide. La présence d'un groupe CH_3 diminue très notablement l'intensité d'absorption de ce composé (voir fig. 10). L'introduction d'un groupe méthoxy soit en ortho, soit en para, modifie à la fois l'intensité, la forme et la position des bandes, ainsi que le montrent les courbes d'absorption, tracées sur la figure 11, de l'acétanilide, de l'orthométhoxyacétanilide et de la paraméthoxyacétanilide. De même, la présence d'un groupe phényle change l'absorption de l'acétanilide de façon importante et les spectres des dérivés ortho et para sont très différents.

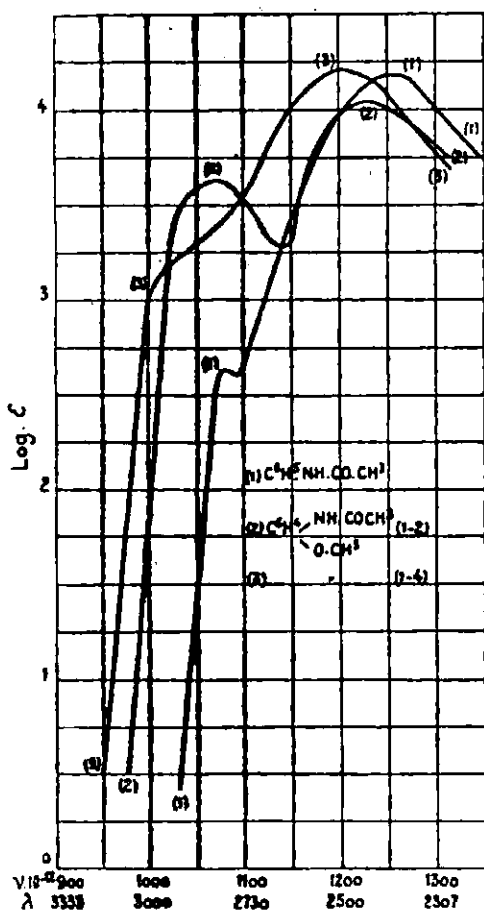


FIG. 11.

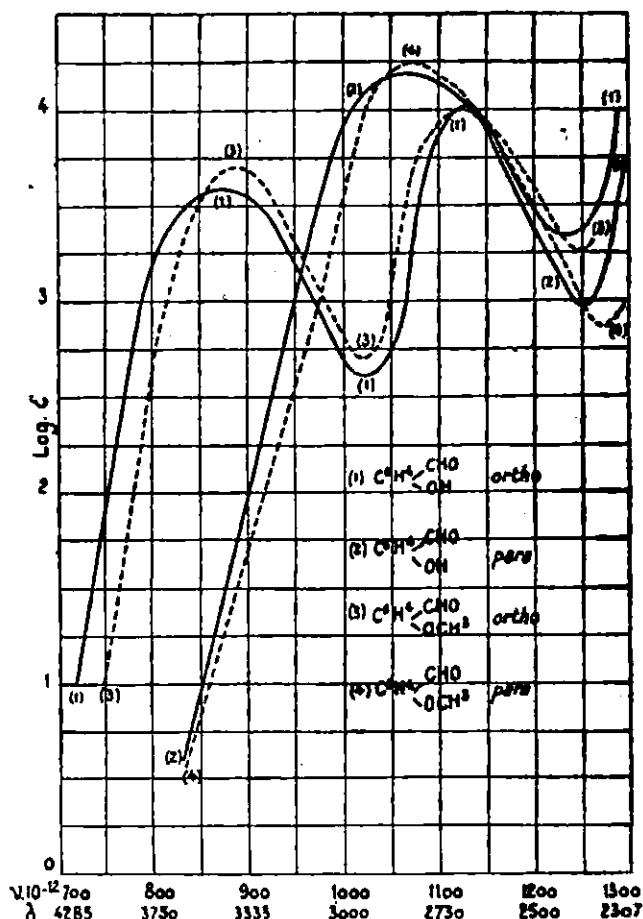


FIG. 12.

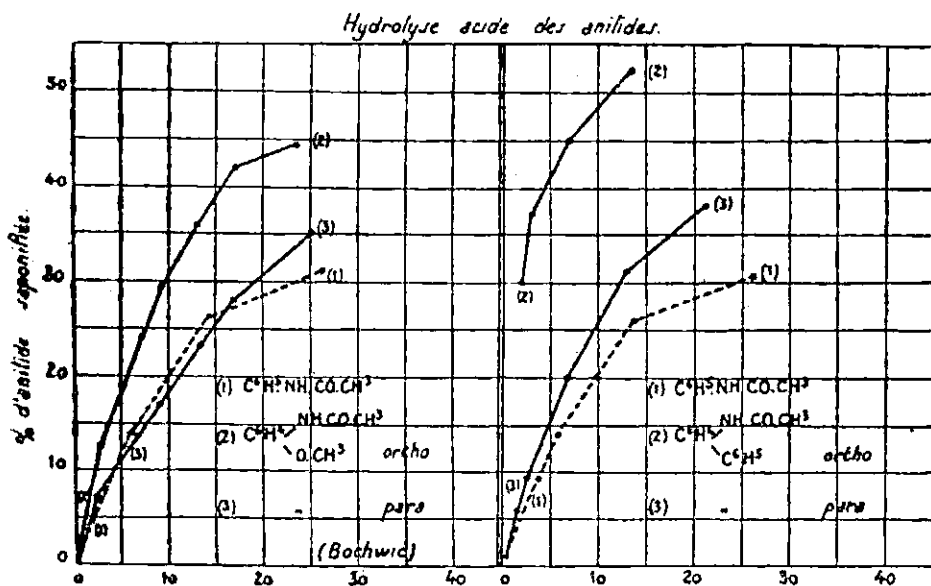


FIG. 13.

FIG. 14

M. Bochwic (30), qui a poursuivi dans mon laboratoire l'étude de l'absorption et de la réactivité chimique de ces substances, a trouvé que la vitesse d'hydrolyse acide diminue quand on passe du dérivé ortho au dérivé para et de ce dernier à l'acétanilide. On trouvera le graphique représentant les vitesses d'hydrolyse sur les figures 13 et 14.

Fonction aldéhyde $Ar.CHO$.

Toutes les mesures d'absorption des benzaldéhydes substitués montrent que la présence de substituants sur le noyau aromatique entraîne un changement souvent important dans la position et dans la forme des bandes. Je donne à titre d'exemple sur la figure 14 les courbes d'absorption des ortho et para hydroxy- et méthoxybenzaldéhydes.

M. Monthéard (31) dans le laboratoire de G. Vavon a effectué d'importantes recherches concernant la réactivité de 34 aldéhydes et cétones de la série aromatique. Cette étude a porté sur les vitesses de neuf types de réactions différentes, et voici les conclusions qu'il a formulées à la suite de ces recherches :

« Nos essais ont montré qu'il existe pour quatre types de réaction : oximation, vitesses de formation de phénylhydrazones, de semi-carbazones et de bases de

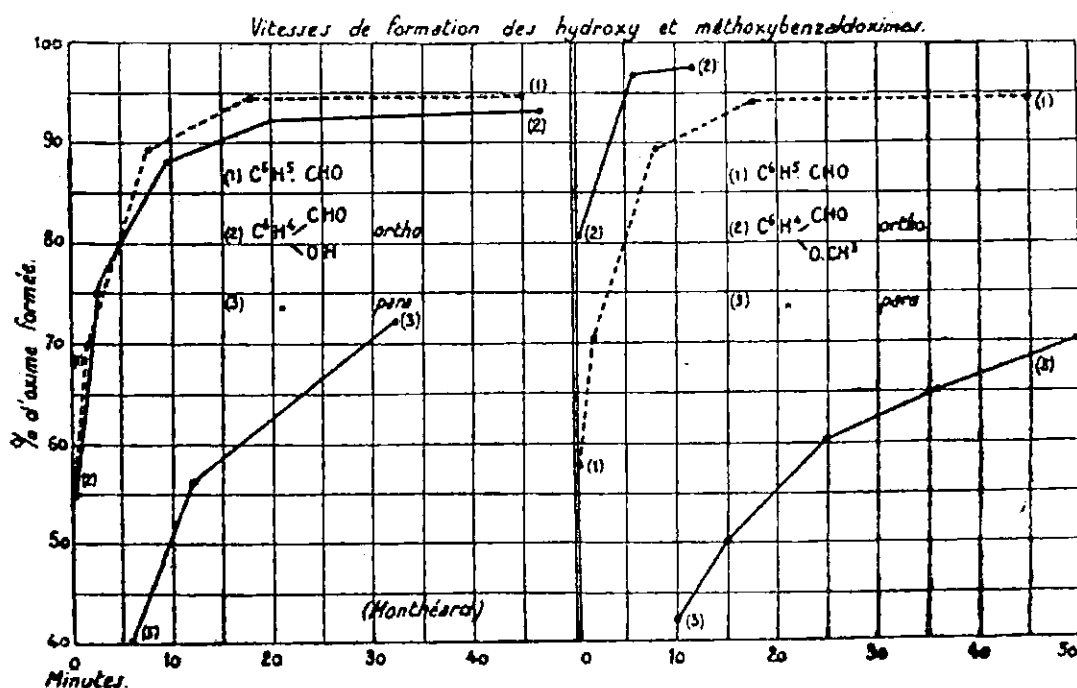


FIG. 15.

FIG. 16.

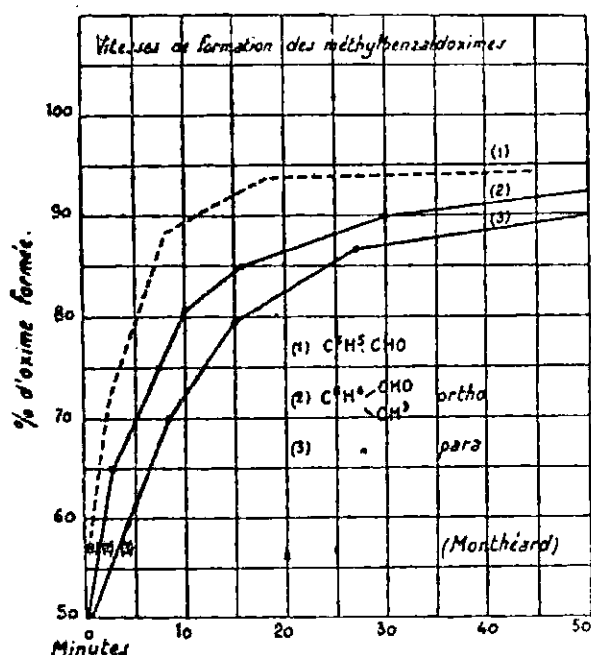


FIG. 17.

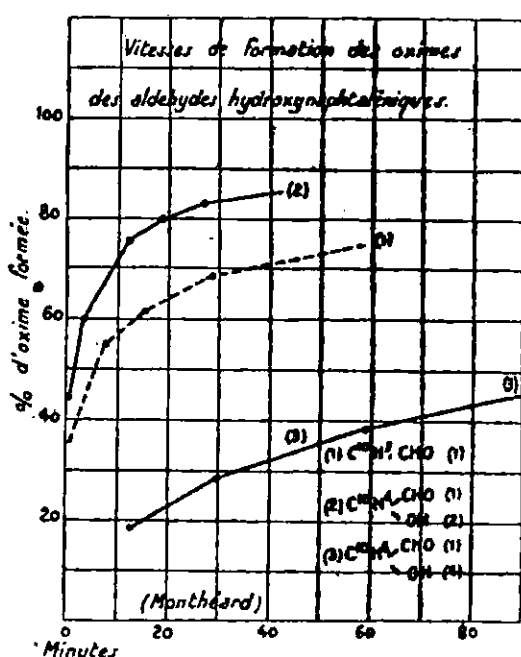


FIG. 18.

Schiff, une règle générale quand à l'influence des substituants : OH, O.CH₃, Cl, Br, N:(CH₃)₂.

En ortho la vitesse est égale ou supérieure à celle du benzaldéhyde, et en para elle est beaucoup plus faible.

« Ceci ne se produit pas pour les méthylbenzaldéhydes et les acétophénones hydroxylés, les premiers réagissent plus lentement que le benzaldéhyde et les deuxièmes plus lentement que les acétophénones. »

Sur le tableau XII se trouvent rassemblés quelques-uns des résultats trouvés par Monthéard en ce qui concerne les vitesses de réaction des aldéhydes avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. On voit que, sauf dans le cas de l'hydroxy-acétophénone, les ortho-dérivés réagissent plus rapidement que leurs isomères para et cela de façon parfois considérable.

Dans les figures 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 on trouvera des graphiques qui résument quelques-unes des déterminations des vitesses de réaction faites au cours de ces recherches et qui montrent de façon particulièrement nette l'allure du phénomène.

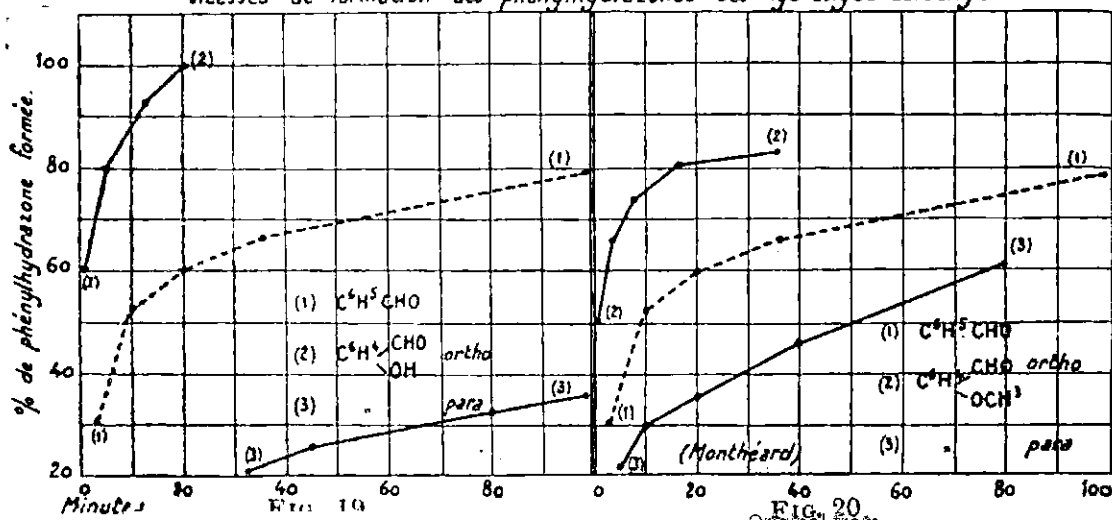
TABLEAU XII.

Vitesses de réaction des aldéhydes Ar.CHO.

Temps en minutes nécessaires pour obtenir 50 0/0 des quantités théoriques d'oximes et de phénylhydrazones.

Substances C ₆ H ₅ .CHO	Oximes 0,7			Phénylhydrazones 9,0		
	Para	Ortho	Para/Ort.	Para	Ortho	Para/Ort.
CH ₃ .C ₆ H ₄ .CHO	1,8	1,3	1,4			
HO.C ₆ H ₄ .CHO	9,0	0,7	12,8	200,0	0,7	288,0
CH ₃ .O.C ₆ H ₄ .CHO	15,0	0,1	150,0	1,0	50,0	50,0
Cl.C ₆ H ₄ .CHO	2,0	0,1	20,0	—	—	—
Br.C ₆ H ₄ .CHO	2,0	0,2	10,0	19,0	5,0	3,8
(CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .CHO	1.080,0	25,0	43,2	—	—	—
CH ₃ .O.C ₆ H ₄ . CHO OH	10,0	0,9	11,1	200,0	0,1	2000,0
CH ₃ .O.C ₆ H ₄ . CHO OH	—	—	—	190,0	12,0	15,8
C ₆ H ₅ .CO.CH ₃		24				
HO.C ₆ H ₄ .CO.CH ₃	110,0	230,0	0,5	320,0	210,0	1,5
		5,0			195,0	
C ₆ H ₄ . CHO OH	120,0	1,0	120,0	370,0	0,7	528,0

Vitesses de formation des phénylhydrazones des hydroxybenzaldéhydes.



Vitesses de formation des benzaldoximes halogénées.

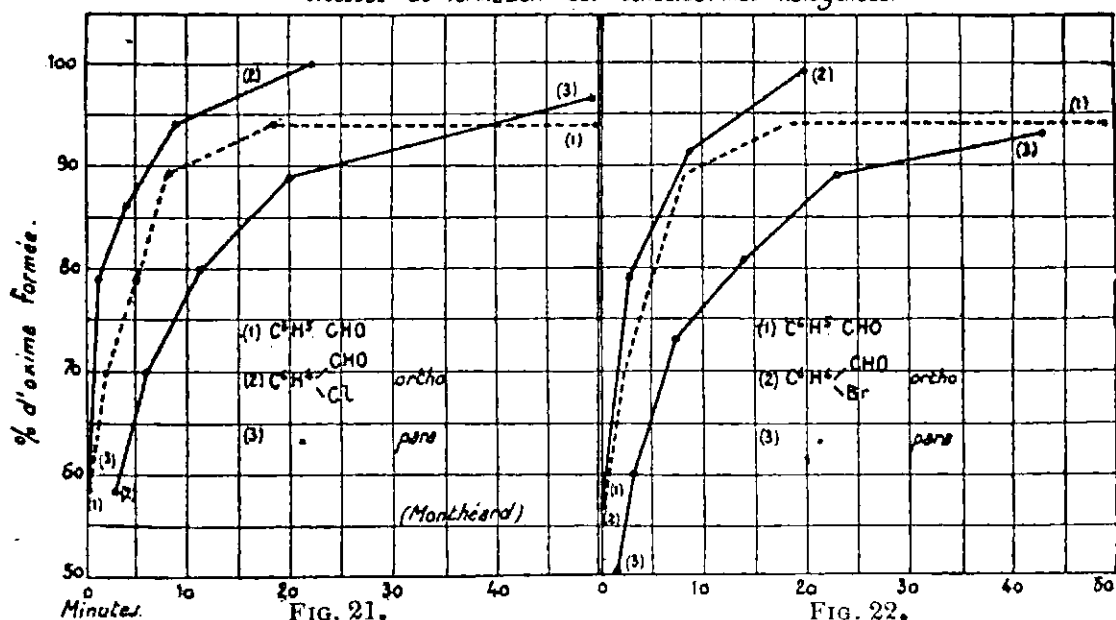


FIG. 21.

FIG. 22.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

I. — M'appuyant sur la conception, généralement admise d'après laquelle le comportement chimique des molécules et leur absorption dans l'ultra-violet et le visible se trouvent conditionnés par leurs électrons de valence, j'avais émis l'hypothèse que si une fonction A communique une même absorption à diverses molécules par ailleurs absolument quelconques, c'est qu'elle y a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'une autre fonction fixée sur une molécule voisine.

Les premières recherches faites en vue de soumettre cette hypothèse au contrôle expérimental, établissent que le parallélisme prévu est entièrement vérifié : à toute variation d'absorption d'une molécule, correspond une modification dans sa réactivité chimique.

II. — Parmi les causes susceptibles de faire varier l'absorption de molécules contenant des fonctions simples ou complexes, j'ai montré qu'il y avait surtout lieu de considérer :

1° Les « couplages » résultant de l'influence mutuelle qu'exercent les atomes ou les les radicaux lorsqu'ils sont proches l'un de l'autre.

2° Les déformations des angles valentiels des atomes présents dans une fonction.

III. — En ce qui concerne l'influence que produit sur l'absorption, et sur le comportement chimique d'une fonction l'existence d'atomes ou de radicaux à son voisinage, j'ai mis en évidence :

1° Que dans une série homologue à chaîne normale $A.(CH_2)_n.CH_3$, dans laquelle A est un groupe fonctionnel simple ou complexe, tous les homologues, à partir du terme pour lequel n est égal à 2, ont même absorption, même réactivité chimique, mêmes énergies de réaction et mêmes énergies d'activation (propriétés limites de A).

2° Pour les molécules formant une série homologue de formule générale : $A.(CH_2)_n.B$, lorsque les fonctions A et B sont liées directement ($n=0$), elles s'influencent mutuellement, de façon généralement importante, ce qui a comme conséquence de modifier leurs propriétés limites. Cette influence diminue rapidement à mesure que n prend des valeurs croissantes et dès que n est égal à 2, A et B possèdent sensiblement leurs propriétés « limites ». Il s'ensuit que si la molécule ne subit aucun changement de structure ou de forme, tous les homologues de ce terme auront le même comportement chimique et la même absorption.

Si au voisinage d'une fonction (soit A) (en α sur la chaîne ou en ortho sur un noyau aromatique) on introduit un élément ou un radical, il se produit toujours un changement d'absorption, même s'il s'agit d'un alcoyle qui pourtant est entièrement transparent dans tout l'ultra-violet moyen, et dont la réactivité chimique est très faible.

IV. — J'ai par ailleurs établi que des déformations d'angles valentiels, des atomes présents dans une fonction, peuvent d'une part être provoqués soit par la cyclisation d'une chaîne sur laquelle cette fonction est fixée, ou bien encore par un changement dans le nombre des chaînons de ce cycle. Dans ces deux cas, la déformation des angles valentiels est imposée par l'existence de la chaîne fermée.

D'autre part, il peut arriver que les atomes d'un groupe fonctionnel engagé

dans une chaîne ouverte subissent une déformation de leurs angles valentiels soit par action mécanique (par un effet stérique provoqué par des radicaux à chaînes ramifiées par exemple), soit encore par une attraction ou une répulsion électrostatique entre des fonctions qui se trouvent voisines sur la chaîne ou dans l'espace.

J'ai, par ailleurs, établi que les déformations d'angles valentiels peuvent être provoquées soit par la fermeture d'une chaîne, soit par un changement dans le nombre des chaînons d'un cycle, soit par action mécanique (cas des chaînes ramifiées), soit encore par attraction ou répulsion électrostatique entre atomes ou radicaux voisins (sur la chaîne ou dans l'espace).

Les faits observés s'expliquent par la théorie de R. Lucas ayant pour base la théorie électromagnétique de la lumière, et dont les conclusions ont été confirmées par une étude de G. Allard sur les énergies d'interaction des radicaux porteurs de moments électriques lorsqu'ils se trouvent au voisinage l'un de l'autre.

De l'ensemble des résultats obtenus il ressort que les variations dans les vitesses de réaction d'une fonction suivant le nombre et la nature des substituants qui se trouvent à son voisinage doivent être attribuées en grande partie sinon uniquement à des « couplages » ou à des « déformations d'angles valentiels » ayant pour conséquence de provoquer selon les cas soit une augmentation, soit une diminution de la réactivité de cette fonction.

Lorsqu'il y a lieu de considérer la possibilité d'un « effet » stérique (accumulation d'alcoyles auprès d'une fonction), l'expérience montre que cet « effet » peut, suivant la fonction, se traduire par un ralentissement ou par une exaltation des caractères fonctionnels, ce qui explique les si nombreuses contradictions auxquelles se heurte l'hypothèse de l'« empêchement » stérique, ce terme même impliquant un ralentissement de l'activité fonctionnelle.

Ce n'est pas sans une profonde émotion que j'ai évoqué en préparant cette conférence l'atmosphère d'affection, de confiance, de travail heureux dans laquelle nous avons, mes collaborateurs et moi, poursuivi ces recherches. J'ai eu la tristesse de voir s'éloigner provisoirement quelques-uns d'entre eux, je leur envoie en pensée et j'adresse à ceux qui sont ici, M^{lle} Amagat, M^{me} Bruzeau, M^{lle} Riquard, M^{me} Grumez, M^{me} Guilmaré et M. Martynoff, mes très vifs et très affectueux remerciements pour l'ardeur et le dévouement avec lequel ils m'ont aidée.

- (1) J. PERRIN, *Grains de Matière et de Lumière*, Hermann, 1935. — (2) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, 744. — (3) G. ALLARD, *Helv. Chem. Acta*, 1936, 16, 127. — (4) R. LUCAS, *C. R.*, 1930, 190, 1494. — (5) G. ALLARD, *C. R.*, 1932, 194, 1495. — (6) G. VAVON et S. KLEINER, *C. R.*, 1923, 177, 401. — (7) G. VAVON et A. HUSSON, *C. R.*, 1923, 178, 989. — (8) J. J. SUDEBOROUGH et J. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 2450. — (9) J. J. SUDEBOROUGH et M. J. P. DAVISS, *J. Chem. Soc.*, 1909, 85, 975. — (10) J. BOESEKEN et J. STUURMAN, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1937, 58, 1034. — (11) N. MENSCHUTKIN, *Ann. Chim.*, 1880, 30, 289. — (12) A. MICHAEL et K. WOLGAST, *Ber.*, 1909, 48, 3157. — (13) P. PETRENKO-KRITSCHENKO, W. BOOATSKY et N. LUEMAN, *Zell. phys. Chem.*, 1925, 115, 289. — (14) N. MENSCHUTKIN, *Zell. phys. Chem.*, 1895, 17, 230. — (15) M. GRUNFELD, *Ann. Chim.*, 1933, 30, 304. — (16) J. J. SUDEBOROUGH et L. L. LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 1899, 75, 467. — (17) N. MENSCHUTKIN, J. KRIEGER et M. DITRICH, *J. Phys. Chim. Russe*, 1903, 85, 103. — (18) M^{me} P. RAMART-LUCAS et M. BRUZEAU, *C. R.*, 1931, 198, 427. — (19) M^{me} P. RAMART-LUCAS et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 58, 744. — (20) G. VAVON et D. IVANOFF, *C. R.*, 1923, 177, 458. — (21) M. H. PALOMAA, *Ann. Ac. Scient. Fennicae*, 1913, A. 4, N° 2, 1; 1914, A. 3, N° 4, 1. — (22) I. I. SUDEBOROUGH et L. LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 1899, 75, 467. — (23) D. LICHTY, *Am. Chem. Jour.*, 1896, 18, 590. — (24) T. WILLIAMS et J. J. SUDEBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 412. — (25) J. J. SUDEBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 1227. — (26) J. J. SUDEBOROUGH et M. K. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 237. — (27) A. MICHAEL et K. J. OECHSLIN, *Ber.*, 1909, 42, 317. — (28) G. BERGER et S. C. J. OLIVIER, *Rec. Trav. Chim. P.-R.*, 1927, 48, 516. — (29) N. MENSCHUTKIN, *Zell. phys. Chem.*, 1895, 17, 192. — (30) B. BOCHWIC, Thèse de Doctorat, Paris, 1937. — (31) P. MONTHÉARD, Thèse de Doctorat Paris, 1941.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 NOVEMBRE 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. KEIZER, LEROI, MONNET, GIRARD, Société anonyme PAYAN et BERTRAND, l'Institut de Chimie de MONTPELLIER.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. MOREAU (Robert), Pharmacien, Médaille d'or de la Faculté de Pharmacie, Chef de Laboratoire des Hôpitaux, 14, rue César-Franck, Paris, 15^e, présenté par MM. FABRE et DELABY.

M. LALANDE, Ingénieur à la Compagnie Alais, Froges et Camargue, 23, rue Balzac, Paris (8^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M^{lle} GARRY (Marguerite), Docteur ès Sciences, 52, rue Boissonade, Paris (14^e), présentée par M^{me} RAMART-LUCAS et M. DENIVELLE.

Le Président de la section de Lille nous transmet la notice suivante :

Nous avons appris avec beaucoup de regrets la mort survenue le 26 mai dernier du Professeur MORVILLEZ, Membre de notre Société depuis 1922 et ancien Vice-Président de la section lilloise.

Pharmacien et Docteur ès Sciences, Frédéric MORVILLEZ, bien que de formation naturaliste — ses travaux les plus importants se rapportent à l'appareil vasculaire des feuilles des dicotylédones — lit d'intéressantes recherches en chimie analytique appliquée à la pharmacie et notamment : méthodes de dosage de la thiosinamine, de l'allylsénevol dans la moutarde, de l'aldéhyde benzoïque dans l'eau de laurier-cerise; la détermination de l'indice d'iode dans diverses préparations de la pharmacopée (teintures, extraits).

Agrégé en 1920 à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, il avait succédé au Professeur E. GÉRARD. Ponctuel, minutieux, très cultivé, F. MORVILLEZ était sensible, bon et généreux. Sa droiture, sa loyauté étaient légendaires et sa disparition malheureusement prématurée, est une perte qui sera très vivement ressentie par tous ses collègues et amis.

La SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE prie M^{me} MORVILLEZ et ses enfants d'agréer ses condoléances et l'expression de sa douloureuse sympathie.

Une autre triste nouvelle vient de nous parvenir : le décès survenu à Tour de Masse par Espalion de notre cher Président d'honneur M. Camille POULENC. Au cours de notre prochaine réunion son œuvre considérable, scientifique, industrielle, économique et financière sera évoquée ainsi que son rôle prépondérant dans la vie de notre Société à laquelle il était si attaché.

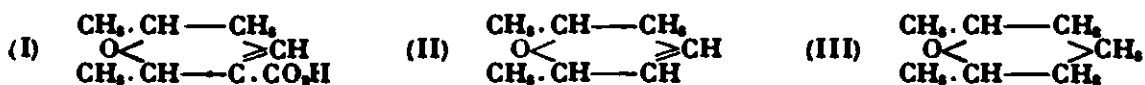
Structure des molécules et propriétés lubrifiantes ; par P. PIGANIOL.

La pénurie actuelle en lubrifiants a favorisé l'essor de leurs synthèses. Les théories modernes du graissage, précisant le mécanisme de la lubrification onctueuse ou visqueuse, ont permis de définir certaines conditions auxquelles doit satisfaire la structure moléculaire pour présenter des qualités variées, telles que la résistance à la pression, l'adhérence, etc. Ces principes ont expliqué certaines pratiques empiriques, et permettent d'orienter la synthèse dans des voies nouvelles. Ainsi les adjuvants des lubrifiants, composés dissymétriques à caractère polaire parfois très marqué améliorent leur action même s'ils sont employés à des doses très faibles. La structure et la synthèse de ces corps sera exposée; les nouvelles perspectives ainsi ouvertes transforment peu à peu l'art du graissage en la science de la lubrification; le but de cette conférence est de montrer comment des considérations théoriques ont guidé, amélioré, révolutionné des pratiques séculaires.

Sur la configuration de l'acide α époxy-2,6 heptène-3 carboxylique-3, par MM. DELÉPINE et AMIARD.

L'acide en question (I) peut avoir ses deux méthyles en *cis* ou en *trans*. Pour en décider, après divers autres essais infructueux, les auteurs ont décarboxylé l'acide

actif, puis ils ont hydrogéné l'oxycarbure II, pour le changer en III. Celui-ci étant actif, la conclusion est que les deux méthyles sont en *trans*.



D'être obligé de partir de l'acide actif, constitue un point de départ laborieux. Diverses autres observations importantes, non consignées dans ce résumé, ont été faites. Le mémoire paraîtra aux Comptes rendus.

Le Président donne lecture de la note suivante adressée par MM. DUFRAISSE, C. PINAZZI et J. BAOET.

Sur la formation photochimique du soufre insoluble.

Il est bien connu que la lumière transforme le soufre soluble ordinaire en variété insoluble. MM. Ch. DUFRAISSE, C. PINAZZI et J. BAOET ont constaté que la transformation était fortement accélérée par diverses substances, en tête desquelles était le rubrène (tétraphénylnaphtacène). Ils ont étudié le phénomène et le produit résultant.

Entre autres observations, ils ont constaté que, sans être le facteur déterminant, la fluorescence paraît jouer un rôle actif. Il est à noter à ce propos que le soufre exerce souvent une action antiluorescente peu intense mais indéniable.

Ayant en main un procédé commode d'insolubilisation du soufre, les auteurs ont essayé de réaliser un dépôt cristallin. Ils y ont réussi en utilisant une observation (non publiée) de l'un d'eux sur la cristallisation de l'or en gel d'acroléine : le dépôt du métal dans ce milieu donne de magnifiques cristaux à formes géométriques parfaites. Ils ont supposé que ce résultat, provenait d'un retard à la précipitation dû à la viscosité du milieu : les molécules ont alors le temps de s'orienter pour se disposer en réseau régulier.

Effectivement, en milieu suffisamment visqueux ou, mieux en gel, le dépôt de soufre est retardé et se produit alors sous la forme cristalline. Les cristaux de soufre insoluble se présentent tout d'abord en lamelles de formes caractéristiques : rectangles ayant deux côtés opposés légèrement arqués, ce qui donne au contour du cristal un profil de « tonnelet ». En grossissant, les cristaux se maclent en prenant la forme d'un x et aussi, quoique moins souvent, celle d'une croix ou d'une étoile à six branches, les deux parfois remarquablement régulières. Vues sur la tranche, les lamelles apparaissent comme de courtes aiguilles, ce qui indique qu'elles sont assez minces.

L'extraction a présenté de grandes difficultés pour dégager les cristaux de leur inclusion et les débarrasser des dernières portions du gel qui les enrobait. Il en a été de même pour la purification. On obtient ainsi des cristaux complètement insolubles dans les solvants organiques et dont la température de fusion est de l'ordre de 200°; le point de fusion exact sera précisé dès qu'aura été obtenu un échantillon jugé suffisamment pur.

SÉANCE DU VENDREDI 27 NOVEMBRE 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Sont nommés Membres de la Société : MM. MOREAU, LALANDE et M^{lle} GARRY.

Sont présentés pour être nommés membres : M. LENDERS, ingénieur de l'École Polytechnique. Laboratoire de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, présenté par MM. DUERISAY et GUILLEMIN.

M. BRASSEUR (Paul-Louis), docteur ès sciences, assistant à la Faculté des Sciences, 6, villa Robert-Lindet, Paris (15^e), présenté par MM. HACKSPILL et G. CHAMPETIER.

M. DUCRET (Lucien), ingénieur E. P. C. I., 1, rue Freilhard, Paris (8^e), présenté par MM. G. CHARLOT et G. CHAMPETIER.

Un pli cacheté (n° 853) a été déposé le 25 novembre par M. LOURY.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Nouvelle méthode d'analyse qualitative, par G. CHARLOT, professeur à l'École de Physique et de Chimie Industrielles de Paris. Préface du Professeur J. THIEAUD. Un volume 260 p., Masson et C^{ie}, Paris, 1942.

Propagation de la chaleur, par M. Ch. FABRY, membre de l'Institut, professeur honoraire à la Sorbonne et à l'École Polytechnique. Un volume in-16, 30 figures, 210 pages. Armand Colin, Paris, 1942.

Le Président donne la parole à M. R. DELABY, Secrétaire général, qui évoque avec émotion la vie et l'œuvre de notre président d'honneur, M. Camille POULENC, récemment décédé. La notice sur la biographie du grand bienfaiteur de notre Société paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Les sentiments respectueux et attristés du Conseil et de la Société ont été exprimés à M^{me} Camille POULENC et à sa famille; ils furent renouvelés à ses fils Étienne et Pierre, nos confrères, présents à la séance.

Le Président fait part du décès de René TRUCHET dans les termes suivants :

La Société Chimique vient d'être à nouveau cruellement frappée par la perte très prématurée de notre jeune collègue, René TRUCHET, professeur de chimie organique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Reçu en 1921 à l'École Normale Supérieure, René TRUCHET en sort brillamment agrégé, en 1925. Il prend un poste d'enseignement secondaire et, en 1929, est nommé à Bordeaux, professeur de physique de la classe de mathématiques spéciales du Lycée. Là, il retrouve notre très regretté Bourguel qu'il a connu à l'École Normale.

Il se laisse gagner par l'enthousiasme pour la recherche de ce jeune savant et, malgré un service d'enseignement très chargé, entreprend un travail de thèse sur l'action des sulfochlorures et des éthers sulfoniques sur les dérivés métalliques. En 1933, il soutient brillamment cette thèse et est nommé, peu après, Maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux. Au départ de M. RICHARD, il lui succède dans la chaire de chimie organique de cette même Faculté.

Je ne puis, ici, retracer, en détail, l'œuvre chimique de TRUCHET; qu'il me suffise de rappeler qu'en dehors du travail faisant l'objet de sa thèse, il a publié, soit seul, soit en collaboration avec ses élèves diverses notes sur la préparation et sur l'oxydation de composés acétyléniques, sur les spectres Raman de composés organiques et particulièrement de certains composés à hydrogène lourd. Depuis la guerre, il s'était attaché à l'étude de certains problèmes intéressant l'Économie nationale, particulièrement celui des matières grasses. Il étudiait les possibilités du développement, en France, de la culture du tournesol et le choix des variétés au point de vue de leur rendement en huile.

Mais l'œuvre de TRUCHET n'était qu'à son début, le destin l'a malheureusement arrêtée bien précocement.

TRUCHET s'est senti fatigué vers le mois d'août, alors qu'il terminait son service comme examinateur d'entrée à l'École Normale Supérieure. Malgré les soins dévoués qu'il trouve auprès des siens, son état empire. Une intervention chirurgicale n'entraîne pas l'amélioration que tous ses amis espéraient. Ceux-ci se refusaient encore, pendant, à penser que la vie de TRUCHET pouvait être sérieusement en danger, quand ils apprennent, en même temps, sa mort et sa sépulture.

Il a été enterré le 17 novembre dans la plus stricte intimité à Saint-Émilion, sa famille ayant tenu à s'isoler dans sa douleur.

M^{me} TRUCHET, ses enfants, son beau-père, M. PICARD, doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux, voudront bien agréer les sentiments de très douloureuse sympathie de ses collègues de la Société chimique.

M. DAMIENS expose et commente le rapport de la Commission Internationale de Réforme de la *Nomenclature en chimie minérale*. Cette conférence fut suivie avec la plus grande attention par l'auditoire et donna lieu à une fort intéressante discussion. Ce rapport a paru au *Bulletin* en 1941, p. 814-830.

M. le chanoine L. PALFRAY, au nom de MM. S. SABETAY, G. IGOLEN et L. TRABAUD, expose les travaux suivants :

S. SABETAY et G. IGOLEN : *Sur quelques constituants de l'essence concrète de gené (Spartium junceum L.)*. Préparation au moyen d'éther de pétrole. Analyse olfactive. Constantes. Constituants : Acides libres (caprylique), phénols à odeur de cuir et de poivre (benzoate F. 58°), aldéhydes gras (semicarbazone F. 120°), terpène à odeur pinénique, acides combinés (formique, acétique, probablement palmitique) et des alcools à odeur verte.

S. SABETAY et L. TRABAUD : *Sur la présence de citral dans l'essence de bergamote*. Isolation du citral, dont la présence dans l'essence de bergamote n'avait pas encore été signalée. Identification sous forme de combinaison citrylidène-cyanacétique (épreuve du mélange).

S. SABETAY et L. TRABAUD : *Sur la présence d'eugénol dans les essences de géranium et de ciste labdanum*. Toutes les variétés d'essence de géranium (Algérie, Maroc, Égypte, Grasse, Madagascar, absolues), contiennent un constituant non encore mentionné de l'eugénol, identifié sous forme de

(épreuve du mélange). L'eugénol est également un constituant de l'essence de ciste-labdanum. Rôle de l'eugénol comme facteur antioxydant dans la plante.

S. SABETAY et L. TRABAUD: *Sur les produits d'extraction du poivre de Kissi*. Préparation, constantes et emplois possibles du résinole du poivre de Kissi (Guinée française).

SÉANCE DU VENDREDI 11 DÉCEMBRE 1942.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société: MM. LENDERS, BRASSEUR et DUCRET.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société: M^{lle} ROUSSEAU, MM. CONAN, COURTEIX, BOUQUET, GASTOU, CUSTOT, Ingénieurs à la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Usine de Vitry (Seine).

M^{lle} WALTHERT, MM. BILLAN, BIOT, BARDET, GONDARD, Ingénieurs à la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Usine de Saint-Fons (Rhône).

MM. DUMOLLARD, GOBET, LAPAIREY et LOMBARD, Ingénieurs à la Société Rhodiacta, 45, rue du Tunnel, Lyon, présentés par MM. GRILLET et Bô.

SOCIÉTÉ BOZEL-MALETRA, Usine de Villard (Savoie), présenté par MM. R. DELABY et G. CHAMPETIER.

M. Jean CUEILLERON, licencié ès sciences, 16, rue de la Procession, Paris (15*), présenté par MM. HACKSPILL et ROHMER.

M. René JOUAN, ancien élève de l'École Normale supérieure, agrégé des sciences physiques, 2, square Vernemouze, Paris (5*), présenté par MM. CHATBLÉ et G. CHAMPETIER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société: (854), par M. JARROUSSE, le 2 décembre; (855), par MM. TROMBE et Pœx, le 9 décembre.

Sur le mécanisme de la formation des résines phénoliques, par M. René DUBRISAY.

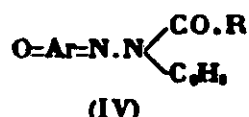
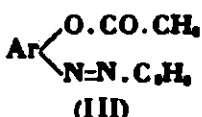
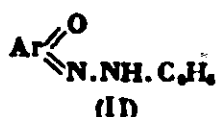
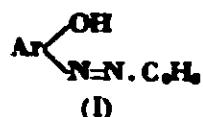
M. DUBRISAY commence par résumer les nombreuses études qui ont été faites par divers savants (BAKELAND, GRANGER, STAGER, etc.) en vue de déterminer le mécanisme de la formation des résines phénoliques. Il semble établi qu'il se forme d'abord un ou plutôt différents alcools-phénols, homologues de la saligénine. Mais par la suite ces produits intermédiaires se condensent soit entre eux, soit avec les corps primitifs pour donner des composés de plus en plus polymérisés sur la nature desquels on ne peut guère formuler que des hypothèses.

NOVAK et VOTECH CECH avaient abordé la question par voie physico-chimique en suivant la marche du phénomène par des mesures de viscosité et d'indices de réfraction. Mais pour les phénoplastes ordinaires, le champ d'application de la méthode est limité par le fait que la condensation finale ne se produit que pour de hautes températures et souvent sous pression. Cette restriction disparaît si on travaille avec certains polyphénols tels que la résorcine, la phloroglucine, etc.

En commun avec divers collaborateurs, M. DUBRISAY a repris cette étude; dans une communication préalable il expose les résultats obtenus dans la condensation du formol avec la résorcine en solution alcaline. Les transformations du système sont suivies à la fois par des dosages de phénol libre, par mesure des viscosités, des densités et des spectres d'absorption. Ces recherches ont permis de mettre en évidence trois stades nettement distincts au cours de l'évolution étudiée. L'auteur se réserve après achèvement des recherches en cours d'en proposer l'interprétation.

Structure et absorption des dérivés acylés des colorants azoïques, par M^{lle} RAMART-LUCAS.

La détermination de la structure des colorants azoïques et plus particulièrement celle des dérivés ortho, a fait l'objet, depuis plus de 50 ans, de nombreuses et importantes recherches sans que cette structure ait été nettement précisée. C'est par l'étude des produits de réduction de leurs dérivés acylés que certains savants (MELDOLA, GLÖDSCHMIDT, AUWERS, WILLSTÄTTER et leurs collaborateurs) ont cru pouvoir déterminer si les hydroxyazoïques libres ont soit la forme azophénol (I) soit la constitution d'une quinone-hydrazone (II). Non seulement les résultats obtenus n'ont pas permis de fixer la structure des oxyazoïques libres mais même de préciser celle de leurs dérivés acylés.



L'étude des spectres d'absorption des combinaisons acylées permet d'établir leur structure. c'est-à-dire de déterminer si le radical acyle est lié à O (III) ou à N (IV). On peut par suite espérer être ainsi en état d'élucider le mécanisme des métamorphoses que subissent les dérivés acylés sous l'influence des réducteurs.

Nouvelle synthèse de substances à très haute activité œstrogène ;
par Charles MENTZER et M^{lle} Geneviève UREAIN.

Le méthyl-1 *p*-hydroxy-phényl-2 dihydro-3.4 hydroxy-6 naphthalène (I) œstrogène chez la rate impubère à la dose de 0,3 à 0,5 γ (SALZER, *Zeitsch. f. physiol. chem.*, 1942, 274, 39-47), a été obtenu par les auteurs en condensant le bromure de *m*-méthoxy phényléthyle avec le nitrile *p*-méthoxyphénylacétique en présence d'amidure de sodium. Le nitrile α[*p*-méthoxy-phényl] γ *m*-méthoxyphényl-butyrique formé (C₁₁H₁₁O₂N Eb₁₀ = 205°-210°) a été saponifié par la potasse alcoolique en acide C₁₁H₁₀O₂ F. = 101°-102°, qui, cyclisé par POCl₃, a fourni la cétone C₁₁H₁₀O, P. 126°. Cette dernière, traitée par l'iodure de méthylmagnésium a donné un corps qui après déméthoxylation s'est révélé identique à (I).

Nouvelles synthèses dans le domaine des carbures polycycliques condensés et des substances cancérogènes ;
par MM. BUU-Hol et Paul CAGNIANT.

Une nouvelle réaction de cyclisation et de déshydratation a permis aux auteurs précités de faire la synthèse d'une série de naphtafluorènes inconnus jusqu'ici, et d'une série de dibenzofluorènes et de leurs homologues.

Société Chimique de France. — (Montpellier.)

SÉANCE DU 10 JUIN 1942.

M. le Professeur TIFFENEAU, Membre de l'Institut, Membre de l'Académie de Médecine, doyen honoraire de la Faculté de Médecine de Paris, fait une conférence sur les modifications de cycle (extension et raccourcissement) résultant de réactions transpositrices, en série cycyanique qui intéressent vivement l'auditoire.

M. TIFFENEAU rappelle tout d'abord que l'année 1942 est le centième anniversaire de la « réforme des équivalents » par GERHARDT, et que c'est à Montpellier que fut élaborée en mai 1842 cette réforme décisive qui entraîna, après AVOGADRO dont la loi était restée méconnue des chimistes, l'adoption d'une unité moléculaire qui conduisit à la notation atomique.

M. TIFFENEAU expose en débutant les diverses transpositions de la série cyclanique qui provoquent tantôt des extensions de cycle, tantôt des raccourcissements, suivant que les deux atomes de carbone voisins qui entrent en jeu dans le mécanisme transpositeur sont tous deux intracycliques (raccourcissement) ou qu'ils sont l'un intracyclique et l'autre juxtacyclique (extension). Il montre que toutes les réactions transpositrices étudiées par lui peuvent conduire à de telles modifications de cycle, savoir non seulement la déshydratation des α-glycols mais aussi l'isomérisation des époxydes correspondants, ainsi que la déshalogénéation des halohydrines qui en dérivent et la désamination des aminoalcools de même structure. Tous les types transpositeurs (pinacoliques, semipinacolique, hydrobenzoïnique et semihydrobenzoïnique) peuvent se réaliser au cours de ces réactions et comporter de telles modifications de cycle. M. TIFFENEAU indique, également, les différences plus ou moins profondes que présentent à cet égard les isomères *cis* et *trans*. Il souligne « terminant toute la part qu'à prise dans cette étude la magnifique École Chimique Montpelliéraine fondée par le regretté Maître GODCHOT et dont les élèves MOUSSEON, CAUQUIL, VIELES, GRANGER s'efforcent de poursuivre l'œuvre et de propager l'heureuse influence.

SÉANCE DU 3 JUILLET 1942

Présidence de M. VIÈLES, Président.

Phosphore total et phosphore lipoidique de quelques aliments d'origine végétale,
par J. DELGA, A. ROUQUETTE ET P. ANDRÉ.

Cette étude peut être considérée comme un complément aux travaux de P. REN-
GIER (Thèse de Pharmacie, Paris, 1911) de M. A. FEYTE (*C. B. Agric.*, 1933, page 925)
et A. LEULIER et H. CREVANT (*Journ. Pharm. Chim.*, 1931, 14, 214).

A l'occasion d'une étude portant sur la valeur alimentaire de divers produits
tirés des végétaux nous avons étudié la teneur de ceux-ci en phosphore total et en
phosphore lipoidique. Le phosphore total a été dosé suivant la méthode de Maché-
bœuf (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, VIII, 464) après minéralisation sulfonitrique de
la poudre obtenue par broyage des graines. Le phosphore lipoidique a été déterminé
en suivant rigoureusement la technique de LEMELAND (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1921,
111, 152) modifiée par M. HINGLAIS (Thèse Sciences Paris, 1928). Tous les résultats
sont exprimés en mgr de phosphore contenu dans 100 g de substance sèche.

Pour différentes graines alimentaires les chiffres trouvés sont :

	Phosphore total	Phosphore lipoidique
Blé	409	15,6
Seigle	270	7,4
Mais	184	5,7
Pois cassés verts	821	49,4
Féverolles.....	864	42,5
Haricots	476	37,5
Pois chiches	866	85,2
Lentilles	806	82,8

Ces résultats montrent que les graines des Légumineuses sont bien plus riches
en phosphore lipoidique que celles des Graminées.

L'étude des différents éléments minéraux contenus dans le grain de blé et les
farines nous a conduit également à déterminer la répartition du phosphore lipoi-
dique dans l'amande du grain de blé (voir à ce sujet A. LEULIER et H. CREVANT
(*loc. cit.*) et sa teneur dans les farines, provenant d'un même blé, extraites à des
taux différents.

Pour étudier la répartition du phosphore lipoidique dans l'amande du grain
de blé nous avons opéré sur les produits de broyage effectués dans un moulin de
laboratoire (mouture portant sur 2 k de blé.

Nature du produit examiné	Quantité obtenue	Phosphore total	Phosphore lipoidique
Farine de 1 ^{er} broyage	80	108	10,9
— 2 ^e —	82	180	10,4
— 3 ^e —	53	115	7,8
— 4 ^e —	89	119	
— 5 ^e —	58	188	9,9
— de désagréage	41	244	18,9
— de convertissage.....	245	142	14,1
Blé		409	15,6

Les résultats du tableau ci-dessus montrent que la teneur en phosphore total et
en phosphore lipoidique varie peu pour les diverses parties de l'amande (les pre-
mières farines contiennent les germes riches en phosphore et lipides phosphorés).
Les teneurs élevées trouvées pour les deux derniers produits de broyage prouvent
la richesse de l'enveloppe du grain en produits phosphorés. Ces faits sont d'ailleurs
confirmés par les chiffres du tableau ci-dessous où nous indiquons les résultats
trouvés pour des farines provenant d'un même blé mais extraites à des
taux différents :

Taux d'extraction	Phosphore total	Phosphore lipoidique
69	170	11,5
79,6	220	18
80	268	14
84,9	828	14,7
88,6	850	15,6

Notons pour terminer que la cuisson ne détruit pas les combinaisons phospho-
lipidiques et que le phosphore lipoidique contenu dans la farine se retrouve dans

le pain ainsi que nous l'avons vérifié plusieurs fois en dosant le phosphore total et le phosphore lipodique contenu dans le pain et la farine correspondante.

Dosage volumétrique des molybdates de sodium ;
par Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE.

MM. TRAVERS et MALAPRADE (1) ont établi la courbe de neutralisation de l'acide molybdique par la soude. Cette courbe présente deux points d'inflexion. Le premier correspond à la neutralisation du quart de l'acide molybdique total. Il est dû à la présence de l'anion complexe d'un acide fort, l'acide tétramolybdique. Le pH moyen correspondant au point d'inflexion est de 3,5; il se trouve compris dans la zone de virage de l'hélianthine.

Le second point d'inflexion correspond à la neutralisation totale de l'acide molybdique, le pH étant de 9 se trouve compris dans la zone de virage de la phénolphthaléine.

CARRIÈRE et DAUTHEVILLE ont utilisé ces données pour le dosage volumétrique des molybdates de sodium. Le molybdate de sodium en solution diluée est traité par un acide fort qui déplace l'acide molybdique. On neutralise progressivement la solution par de la soude titrée en présence d'hélianthine. On produit ainsi la neutralisation de l'acide fort et d'un quart de l'acide molybdique. On poursuit ensuite la neutralisation en présence de phénolphthaléine, on réalise ainsi la neutralisation totale de l'acide molybdique. Le volume de soude titrée ajoutée, après le virage de l'hélianthine pour le virage à la phénolphthaléine correspond à la neutralisation des 3/4 de l'acide molybdique.

Le virage à la phénolphthaléine est très net; le virage à l'hélianthine un peu moins net, le tétramolybdate de sodium subissant un peu l'hydrolyse, ce virage s'étend sur une zone de pH compris entre 3 et 4. Il convient donc de noter le début et la fin du virage et de prendre la moyenne.

On peut recommencer les déterminations par des additions successives d'acide fort et de soude titrés. En employant des solutions de soude N/10 la précision est d'environ 2 0/0.

Bouillies anticryptogamiques aluminiques et barytiques ;
par Émile CARRIÈRE et M^{lle} Germaine MARRET.

L'étude de la toxicité d'un grand nombre de sels vis-à-vis du mildiou, par M. BRANAS et ses collaborateurs (1) a mis en évidence que la toxicité est une fonction périodique de la masse atomique des métaux. L'aluminium marque un maximum pour la toxicité, cette toxicité étant environ dix fois plus faible que celle du cuivre, la toxicité du baryum est du même ordre. En se basant sur ces faits, CARRIÈRE et M^{lle} MARRET préconisent comme bouillies anticryptogamiques l'emploi du gel d'alumine et du carbonate de baryum précipité, la bauxite et les minerais de baryum étant abondants en France. Le gel d'alumine offre l'avantage de donner une suspension colloïdale nettement supérieure à la bouillie bordelaise ou bourguignonne. Le film d'alumine laissé par dessiccation est un déshydratant qui s'oppose encore au développement des spores du mildiou. La bouillie aluminique correspondant à un hectolitre peut être engendrée par réaction de 2,650 kg de sulfate d'aluminium et de 1,250 kg de carbonate de sodium anhydre ou selon le procédé de la Compagnie d'Als, Froges et la Camargue, en faisant réagir 450 g d'aluminate de sodium sur 600 g de sulfate d'aluminium. La bouillie doit comporter un mouillant à la dose de 0,500 kg environ par hectolitre de bouillie. Le mouillant a pour effet de diminuer la tension superficielle et de permettre à la bouillie de s'étaler sur les parties du végétal à protéger. Comme mouillants nouveaux, CARRIÈRE et M^{lle} MARRET préconisent soit l'émulsion de l'huile de pépins de raisin neutralisée au virage au jaune du rouge de méthyle, soit l'émulsion de l'huile de pépins de raisin sulfonée neutralisée au virage au jaune du rouge de méthyle; soit l'eau de lavage du marron d'Inde écrasé. Cette eau de lavage contient une saponine représentant environ 20 0/0 du poids du marron d'Inde. Les bouillies barytiques sont obtenues par réaction de 2 kg de chlorure de baryum sur 850 g de carbonate de sodium anhydre pour un hectolitre de bouillie. Le carbonate de baryum précipité présente un état colloïdal moins bien dispersé que le gel d'alumine ou même que la bouillie cuprique

Obtention de bouillie cuprique par électrolyse ;
par Émile CARRIÈRE, Henri GUITER et M^{lle} Germaine MARRET.

L'électrolyse est pratiquée en prenant l'objet en cuivre comme anode, une plaque de fer comme cathode et une solution concentrée de sulfate de sodium ($\text{SO}_4\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O}$)

(1) TRAVERS et MALAPRADE (*Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1403 et 1548).

(1) BRANAS, BERNON, DAMIENS et NOUVSL, *Le progrès agricole et viticole* 2 novembre 1941, page 199.

à 20 0/0. La densité de courant anodique est de 5 ampères par décimètre carré, la différence de potentiel aux électrodes est de 8 volts environ. La masse de l'électrolyse est maintenue en agitation constante pour favoriser la réaction de la soude engendrée à la cathode, sur le sulfate de cuivre produit à l'anode. Le sulfate de sodium est constamment régénéré. L'hydrogène qui se dégage à la cathode peut être recueilli. En l'utilisant dans un moteur à explosion on récupérerait une grande partie de l'énergie dépensée pour l'électrolyse.

L'hydroxyde de cuivre engendré peut être séparé par centrifugation ou filtration. Par des lavages méthodiques on récupère la majeure partie du sulfate de sodium absorbé par le précipité. Toutefois l'hydrate de cuivre très colloïdal, retient encore un poids de sulfate de sodium qui est de l'ordre de son propre poids.

L'hydroxyde cuivrique se présente sous forme d'une pâte noire renfermant 10 à 15 0/0 d'hydroxyde cuivrique et 90 à 85 0/0 d'eau et de sulfate de sodium. Cette pâte colloïdale, agitée avec de l'eau donne une bouillie cuprique.

Si on utilise pour l'électrolyse, le nitrate de sodium, en place du sulfate de sodium, on n'observe plus le dégagement d'hydrogène mais la réduction du nitrate de sodium en nitrite de sodium.

En employant le chlorure de sodium comme électrolyte on obtient l'hydroxyde cuivreux.

M. CARRIÈRE dépose le texte d'une conférence sur les bouillies anticryptogamiques, qu'il a faite le 14 juin 1942 à la Société d'Horticulture et d'Histoire Naturelle de l'Hérault.

La lumière diffusée par les suspensions de sulfate de baryum ; les formes différentes du sulfate de baryum suivant le mode d'obtention.

M. Pierre PEYROT a continué l'étude (intensité et dépolarisation) de la lumière diffusée (1) par les suspensions de sulfate de baryum. Les précipités sont obtenus par double décomposition entre des solutions de sulfate de potassium et de chlorure de baryum de concentrations différentes. Ces précipités sont examinés directement, ou après dilution avec de l'eau distillée (taux de dilution maximum : 1/25°), pour ramener chaque fois le sulfate de baryum en suspension à la même concentration de 0,047 mg/cm³.

A la température de 24°, à un pH de 2 (obtenu par introduction d'acide chlorhydrique), les essais ont été faits, soit en faisant réagir des quantités équimoléculaires de sulfate de potassium et de chlorure de baryum, soit en présence d'un excès de sulfate de potassium ou de chlorure de baryum (2,5 fois la quantité théorique). L'examen était fait après 4 heures de contact. Dans les trois cas on constate que la dépolarisation est toujours d'autant plus faible que le sulfate de baryum a été préparé à partir de réactifs plus concentrés. Voici les valeurs extrêmes obtenues exprimées en 100 p :

Quantité équimoléculaire	46,8 à 14,7
Excès de sulfate de potassium	25,4 à 5,1
Excès de chlorure de baryum	42,2 à 11,2

Les intensités obtenues ont été chaque fois différentes ; voici les valeurs extrêmes (en unités arbitraires).

Quantité équimoléculaire.....	6,2 à 3,5
Excès de sulfate de potassium	11,0 à 3,5
Excès de chlorure de baryum	6,3 à 3,7

En précipitant le sulfate de baryum par le mélange des deux réactifs à ébullition, à pH = 2 avec un excès de chlorure de baryum (2,5 fois la quantité théorique), on obtient des dépolarisations beaucoup plus fortes comprises entre 70,0 et 30,8. Les intensités de la lumière diffusée sont voisines de 8,8. Ces résultats correspondent à une même concentration (0,047 mg/cm³) de sulfate de baryum préparée à partir de dilutions différentes. Là encore la plus forte valeur de la dépolarisation correspond au sulfate de baryum obtenu à partir des réactifs les plus dilués.

En opérant, comme précédemment, à l'ébullition, mais à pH = 1,1, on a des dépolarisations et des intensités dont les valeurs sont un peu plus élevées que dans le cas précédent.

A 24°, la réaction entre le chlorure de baryum et le sulfate de potassium n'est que partielle au bout de 4 heures. Pour une concentration de 0,047 mg/cm³ de sulfate de baryum et un pH de 2, l'intensité croît jusqu'à une valeur limite atteinte au bout de 50 heures environ ; la valeur obtenue à ce moment est très voisine de

1) E. CANALS et P. PEYROT, *Sur la lumière diffusée par les milieux troubles*. Soc. chim. France, section de Montpellier. Séance du 17 avril 1942.

celle que donne les réactifs mélangés à l'ébullition. On constate, de plus, que la dépolarisation augmente avec le temps.

Les valeurs faibles du facteur de dépolarisation, à froid et pour les solutions de concentrations relativement élevées, proviennent de la formation de particules de sulfate de baryum colloïdal.

Enfin, les grandes variations de l'intensité et de la dépolarisation sont liées à des aspects très différents du sulfate de baryum. L'auteur a étudié systématiquement au microscope et à l'ultra microscope le sulfate de baryum formé dans les différents modes d'obtention indiqués ci-dessus. M. PEYROT présente au cours de sa communication des microphotographies où les microcristaux de sulfate de baryum se présentent sous des aspects très différents.

Sur quelques carbures acétyléniques;
par M. MOUSSERON.

Les éthyngyl-1 méthyl-3 cyclohexanes actifs *cis* et *trans* ont été obtenus à partir de la méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane. Ce produit résulte de la décarboxylation du méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl-1,) éthyloïque-1 cyclohexane, l'ester de ce dernier provenant de l'action de l' α -bromopropionate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone active préalablement sodée à l'amidure de sodium (DARZENS, *C. R.*, 1907, 144, 1123); l'ester glycidique rectifié possède les constantes: E_b_{11} : 144°, $n_D^{25} = 1,4542$, $d_{20} = 1,007$, $[\alpha]_{D_{20}} = -9^{\circ},90$; la méthyl-3 éthylone-1 cyclohexane est caractérisée par les indices E_b_{11} : 192°, $n_D^{25} = 1,4472$, $d_{20} = 0,898$, $[\alpha]_{D_{20}} = +4^{\circ},52$. L'oxydation à l'hypobromite de cette cétone conduit à l'acide méthyl-3 cyclohexane carbonique *trans*, dont l'anilide est fusible à 111°, permettant de penser qu'elle possède la structure *trans*.

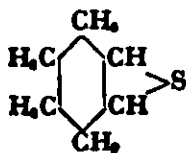
Par action du pentachlorure de phosphore on sépare d'après DARZENS (*C. R.*, 1909, 149, 681) le composé chloroéthylénique E_b_{11} : 82°, $n_D^{25} = 1,4681$, $d_{20} = 0,970$, qui, après action de l'amidure de sodium à 155° (BOURGUEL, *Ann. Chim.* (10), 1924, 3, 216) conduit à l'éthyngyl-1 méthyl-3 cyclohexane *trans*. En partant de l'ester glycidique brut, et après distillation fractionnée très poussée, on obtient les deux carbures acétyléniques *cis* et *trans*, dont le dernier a été méthylé et éthylé.

	E_b_{11}	n_D^{25}	d_{20}	$[\alpha]_{D_{20}}$
Ethyngyl-1 méthyl-3 cyclohexane <i>cis</i>	58°	1,4610	0,847	— 6°,30
Ethyngyl-1 méthyl-3 cyclohexane <i>trans</i>	60°	1,4595	0,845	— 3°,45
Propynyl-1 méthyl-3 cyclohexane <i>trans</i>	77°	1,4610	0,850	— 4°,45
Butynyl-1 méthyl-3 cyclohexane <i>trans</i>	95°	1,4695	0,857	— 5°,30

En comparant les résultats concernant l'activité optique à ceux déjà obtenus (*Bull. soc. Chim. Comm.*, mars 1942, Montpellier), nous observons que, d'une façon générale, les dérivés *cis* deviennent plus fortement que le *trans* dans le sens négatif.

Le pouvoir rotatoire augmente lorsque la triple liaison s'éloigne du cycle hexagonal; pour les alcynes qui possèdent une position invariable de la triple liaison par rapport au cycle, les pouvoirs rotatoires croissent en fonction de la condensation en carbone de la chaîne latérale (H , CH_2 , C_2H_5); enfin les pouvoirs rotatoires moléculaires correspondent pour les différents termes examinés, à une différence approximativement constante, de l'ordre de 18,5 conformément aux règles d'additivité développées par LEVENE.

I Sur l'épithio-1.2-cyclohexane,



par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Ce composé est obtenu, selon la méthode utilisée par DELEPINE (*Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, 27, 740) pour préparer l'épithio-1.2-éthane, en agitant le dithiocyano-1.2 cyclohexane avec une solution de sulfure neutre de sodium renfermant une petite quantité de sulfure acide. L'épithio-1.2 cyclohexane est ensuite séparé par entraînement à la vapeur d'eau et décantation: $d_{20} = 1,068$; $n_D^{25} = 1,5318$; il ne peut être distillé sans décomposition (dosage 5 = théorie: 28,1 ; trouvé: 27,8).

L'action du pentachlorure de phosphore sur l'époxy-1.2 cyclohexane ne permet pas son obtention, mais conduit à des polymères amorphes plus ou moins solubles dans l'éther, l'éther de pétrole et le benzène.

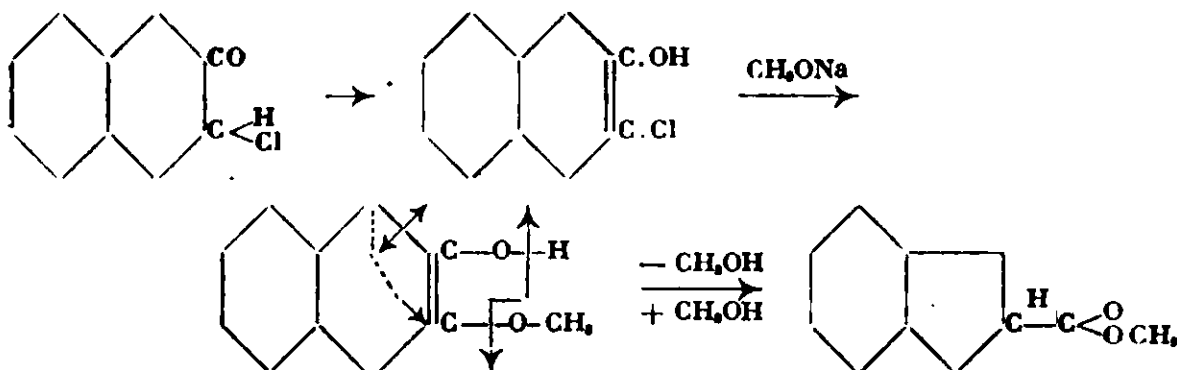
Sur quelques dérivés de l'octahydrindène,
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

En vue de compléter les recherches entreprises dans la série du décahydro-naphtalène (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 61), nous avons préparé plusieurs dérivés de l'octahydrindène qui présente avec lui une grande analogie de structure.

L'obtention de ces composés met en œuvre une réaction de regression de cycle décrite par FAWORSKY et BAJOWSKY (*J. Phys. Chim. R.*, 1920, 60, 582) dans le passage du cycle C_6 au cycle C_5 , réaction dont nous avons précisé le mécanisme (*C. R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 1500) et que nous avons très fréquemment utilisée (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1198; 1939, 6, 607; 1942, 8, 225, 226, 227).

La *trans* chloro-3 décalone-2, obtenue par LEHMANN et KRATSCHELL (*Ber.*, 1934, 67, 1867) dans l'action directe du chlore sur le *trans* décalone-2 ($F = 92^\circ$) a été préparée avec un bon rendement en suivant la technique de KOTZ et STEINHORST (*Ann. der. chem.*, 1911, 379, 1) c'est-à-dire en faisant passer un courant de chlore dans un mélange convenable de cétone, d'eau et de carbonate de calcium, tandis que la méthode de DERGÈVE (*Thèse Sciences*, Paris, 1920) à la chlorurée ne permet pas de fixer l'halogène. Après rectification on isole une substance cristallisée $F = 95^\circ$.

Le méthylate de sodium donne lieu à une élimination totale du chloré, tandis que prend naissance l'octahydrindène carbonate de méthyle :



On observe également la formation d'une substance $Eb_m = 160^\circ$ $d_{20} = 1,065$; $n_D^{25} = 1,4834$ paraissant être l'homologue de celles que l'on rencontre dans la deshalogénéation des chloro-2 cyclohexanones; la constitution de tous ces composés n'est pas encore établie avec certitude.

L'octahydrindène carbonate de méthyle ainsi séparé, saponifié conduit à l'acide octahydrindénecarboxylique, $Eb_m = 170^\circ$; $d_{20} = 1,079$ $n_D = 1,4980$. Mis en contact d'un excès de chlorure de thionyle, il donne le chlorocarbonyl octahydrindène, $Eb_m = 128^\circ-130^\circ$; $d_{20} = 1,103$; $n_D^{25} = 1,4921$.

Celui-ci traité par l'ammoniac donne naissance à l'octahydrindène-carbonamide que l'on purifie par cristallisation benzénique $F = 146^\circ$ (toutes les fractions). L'aniline réagit vivement avec formation d'octahydrindène-carbanilide $F = 111^\circ$, mais une cristallisation dans l'éther de pétrole et le benzène conduit à des lamelles $F = 116^\circ$.

L'acide octahydrindène carboxylique mène à son ester méthylique pur: $Eb_m = 133^\circ$; $d_{20} = 1,030$; $n_D^{25} = 1,4704$ qui, hydrogéné par l'alcool et le sodium, permet d'obtenir l'octahydrindéneméthylol, $Eb_m = 141^\circ$; $d_{20} = 0,975$, $n_D^{25} = 1,4837$. La phényluréthane, fractionnée par cristallisation dans l'éthanol fond à $100^\circ-101^\circ$, mais le point de fusion s'abaisse vers 90° pour les queues de cristallisation. Il existe donc deux isomères *cis* et *trans*, l'un prédominant, comme nous l'avons déjà observé dans le cas des acides méthyl-3 cyclopentane carboxyliques.

De l'oxydation acéto-chromique de l'alcool résulte l'octahydrindène méthylal: $d_{20} = 0,984$; $n_D^{25} = 1,4753$ dont la semicarbazone ne put être formée.

Nous avons également examiné la deshalogénéation du chloro-3 décalol-2 par chauffage en milieu hydro-alcoolique, comparativement à celle des chlorocyclanols (M. GODCHOT, M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1935, 200, 748). Après 8 heures de chauffage à 130° d'une solution renfermant 50/0 d'acide chlorhydrique, on isole, à côté d'une petite quantité de chlorhydrine non altérée, du *trans* décalanediol-2.3 $F = 142^\circ$, déjà obtenu par LEROUX (*Thèse Sciences*, Paris, 1910, 45), mais aucun aldéhyde ne put être mis en évidence. Si, à cette observation, on rattache le fait que le rendement de la regression dans le traitement de la chloro-cétone n'est que de 20 0/0, tandis que les chlorhydrines et les chloro-cétones cyclo-

hexanique, dans les mêmes conditions donnent aisément des produits de regression, on peut penser que le noyau cyclohexanique, accolé au cycle C, subissant la regression, modifie la souplesse moléculaire nécessaire à la création d'un anneau à 5 atomes.

Sur la mobilité du brome dans le méthyl-4 dibromo-1.2-cyclohexane.
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

Lorsqu'on soumet le dibromo-1.2 cyclohexane à l'action du malonate d'éthyle sodé, les deux atomes de brome se comportent différemment et on isole le (cyclohexène-2) ylmalonate d'éthyle. Dans le cas du méthyl-4 dibromo-1.2 cyclohexane, nous avons déterminé la position de la chaîne malonique, fixée après élimination de bromure de sodium.

Le méthyl-3 cyclohexenylmalonate d'éthyle est obtenu par action du malonate d'éthyle sodé sur le méthyl 4 dibromo-1.2 cyclohexane en suivant la technique indiquée par BUU-HOI et CAGNIANT (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 8, 102) pour l'obtention du cyclohexenylmalonate d'éthyle, mais l'ester, non isolé, est immédiatement saponifié.

Le diacide, séparé des produits neutres, prend incomplètement en masse; on sépare ainsi une substance cristallisée en fines aiguilles $F = 87^\circ$; $[\alpha]_{D^{25}} = +4,68$ (C_8H_{10} ; $c = 4,0/0$) qui fournit, par cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène, un acide méthylcyclohexenylmalonique rigoureusement pur: $F = 92^\circ-93^\circ$; $[\alpha]_{D^{25}} = +10,79$; $[\alpha]_{D^{25}} = +12,09$ (C_8H_{10} ; $c = 4,0/0$). Ces variations de pouvoir rotatoire montrent qu'il existe au moins deux acides maloniques isomères.

Cet acide pur, décarboxylé par chauffage sous pression réduite, donne un acide méthylcyclohexenyl acétique pur dont le pouvoir rotatoire n'a pu être pris qu'après dilution dans le méthanol: $[\alpha]_{D^{25}} = +2,08$; $[\alpha]_{D^{25}} = +2,97$ ($c = 15,0/0$).

La partie n'ayant pas cristallisé, décarboxylée et rectifiée sous vide conduit à des fractions optiquement différentes:

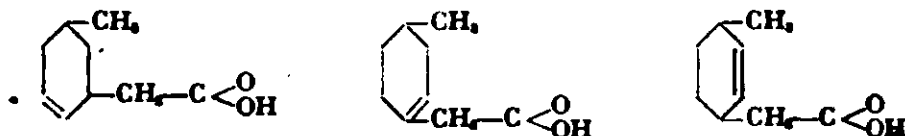
	Eb_{100}	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D^{25}}$	$[\alpha]_{D^{25}}$
Fraction I.....	143°	1,0204	1,4806	— 0,88	— 0,87
Fraction II.....	143°-145°	1,0208	1,4798	— 1,79	— 1,87

En solution dans le méthanol, le pouvoir rotatoire change de signe. Ainsi pour la fraction I: $[\alpha]_{D^{25}} = +5,72$; $[\alpha]_{D^{25}} = +6,60$ ($c = 9,0/0$); $[\alpha]_{D^{25}} = +7,48$; $[\alpha]_{D^{25}} = +6,56$ ($c = 4,5,0/0$).

Ces substances ne peuvent correspondre à l'acide (méthyl-5 cyclohexen-1)yl acétique actif obtenu par deshydratation et saponification du méthyl-3 cyclohexanol-1 acétate d'éthyle: $d_{20} = 1,0204$; $n_D^{25} = 1,4791$; $[\alpha]_{D^{25}} = +64,19$; $[\alpha]_{D^{25}} = +73,20$ (M. MOUSSERON, R. GRANGER et N. CHAROHI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1285).

De même l'ester méthylique provenant de ces acides: $d_{20} = 0,9670$ $n_D^{25} = 1,4573$; R.M. calculée = 47,32 (trouvée: 47,24); $[\alpha]_{D^{25}} = +2,44$; $[\alpha]_{D^{25}} = +2,73$ est très différent du (méthyl-5 cyclohexen-1)yl acétate de méthyle: $d_{20} = 0,975$; $n_D^{25} = 1,4626$; $[\alpha]_{D^{25}} = +55,73$; $[\alpha]_{D^{25}} = +63,65$.

Il faut donc admettre que nous sommes en présence d'un des acides suivants ou de leur mélange:



L'hydrogénation au platine fournit l'ester méthylique, Eb_{100} : $212^\circ-214^\circ$; $d_{20} = 0,942$; $n_D^{25} = 1,4435$; $[\alpha]_{D^{25}} = -10,25$; $[\alpha]_{D^{25}} = -11,65$; qui, étant actif, renferme au moins un des (méthyl-3 cyclohexyl) acétates de méthyle, les isomères 1.4 étant inactifs par symétrie interne. L'activité optique étant différente du (méthyl-3 cyclohexyl)acétate de méthyle déjà obtenu à l'état pur: $d_{20} = 0,943$; $n_D^{25} = 1,4456$; $[\alpha]_{D^{25}} = -4,64$; $[\alpha]_{D^{25}} = -5,21$, on doit conclure à l'existence des deux formes *cis* et *trans*, l'une d'elles étant plus fortement lévogyre que celle qui avait été obtenue antérieurement. Enfin les esters, par l'intermédiaire des acides et de leurs chlorures, donnent lieu aux (méthylcyclohexyl) acétamides qui, fractionnés dans le benzène, ont fourni surtout des cristaux $F. 134^\circ-135^\circ$; $[\alpha]_{D^{25}} = -20,0$ ($c = 1,75,0/0$; éthanol) puis une petite quantité d'une substance plus soluble $F. 125^\circ$; $[\alpha]_{D^{25}} = -14,3$ ($c = 1,75,0/0$; éthanol). L'acide (méthyl-4 cyclohexyl) acétique, non mis en évidence, ne semble pas exister dans ce mélange.

En conclusion, la chaîne malonique paraît se fixer exclusivement en 2 lors de

l'action du malonate d'éthyle sodé sur le méthyl-4 dibromo-1.2 cyclohexane actif; chacun des isomères de ce dernier : $[\alpha]_{440} = + 39^{\circ},95$ et $[\alpha]_{440} = + 22^{\circ},15$ (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1937, 205, 327) conduit donc à un acide (méthyl-5 cyclohexen-2) yl acétique puis à un acide (méthyl-3 cyclohexyl) acétique *cis* ou *trans* actif.

Température critique et constitution moléculaire ;
par Raymond LAUTIÉ.

Dans une série de corps organiques directement homologues, la température critique absolue T_c est bien représentée par la relation très simple :

$$(1) \quad T_c = C + a \log (n + b)$$

où (n) est le nombre d'atomes de carbone et où les constantes (a) , (b) et (c) caractérisent la série. Pour les paraffines directes, on a :

$$T_c = 31 + 565 \log (n + 1)$$

satisfaisante même pour l'hydrogène qui représente le cas limite $n = 0$.

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_c expér.....	33	190	305	370	424	470	508	540	569	596	625
T_c calc	31	201	300	371	425	470	508	541	570	596	619

D'autre part, l'auteur a déjà démontré que :

$$(2) \quad T_c = \frac{S_1}{\sqrt{S_2}}$$

où (S_1) et (S_2) sont deux sommes d'incrémentes différents et caractéristiques des atomes, des liaisons, des cycles et autres particularités de l'édifice moléculaire. En première approximation, on peut assimiler (S_1) au parachor de Sugden. Dans ces conditions, on prend pour incrémentes dans (S_1) , 93 pour le carbone et 547,5 pour l'hydrogène. Les premiers termes des séries peuvent être aberrants, tels que l'hydrogène et le méthane. Exemple sur les paraffines directes :

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_c expér.....	83	190	305	370	424	470	508	540	569	596	625
T_c calc	187	267	328	370	424	465	501	537	570	601	632

Avec l'approximation faite sur (S_1) , on constate que (S_1) est à peu près proportionnel à la masse moléculaire M . Par conséquent :

$$(3) \quad \frac{T_c}{M} \cdot \sqrt{P} = 95 \pm 4$$

D'autre part, $P = k.n. D_c$, avec D_c pour densité critique. Donc :

$$(4) \quad \frac{T_c}{M} \cdot \sqrt{n D_c} = 12,6 \pm 0,3$$

comme le montrent les calculs suivants sur les paraffines directes :

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	12,8	12,7	12,8	12,9	12,9	12,9	12,9	12,5	12,4	12,3	12,3

Les quatre formules proposées permettent de discuter avec précision la constitution moléculaire, en particulier les diverses isoméries et enfin le degré d'association moléculaire au point critique.

Quelques formules de densités le long de la courbe de vaporisation ;
par Raymond LAUTIÉ.

A la température absolue d'ébullition T , sous la pression P , les densités (D) et (d) du liquide pur et de sa vapeur saturée, suivent jusqu'à quelques degrés du point critique, les deux relations :

$$(1) \quad D \cdot d = A \cdot P^x \cdot T^y \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 0,4 < x < 0,7 \\ 2 < y < 4 \end{cases}$$

$$(2) \quad \frac{d}{D} = B.T^s \quad \text{avec } 8 < s < 12$$

qui, après introduction de la formule logarithmique généralisée des tensions de vapeur de Dupré-Herz, donnent :

$$(3) \quad \log (D.d) = a - \frac{p}{T} + c. \log T + k. T + \dots$$

$$(4) \quad \log (d) = m - \frac{n}{T} + p. \log T + q. T + \dots$$

$$(5) \quad \log (D) = M - Q.T + R.T^2 + \dots$$

correctes dans un grand intervalle de températures, même si on ne prend que les deux premiers termes seulement. (1), (2), (3) et (4) permettent de calculer les degrés d'association et les poids moléculaires avec beaucoup d'exactitude.

D'autre part, comme l'entropie de vaporisation peut s'écrire :

$$(6) \quad \frac{L}{T} = k - h. \log T$$

on retrouve, grâce à (2), la formule précise de Diétériici :

$$(7) \quad \frac{L}{T} = K. \log \left(\frac{D}{d} \right)$$

Dérivés monoamldés des homologues de l'acide diglycolique ;
par M. Pierre VILÈS.

Les dérivés monoamldés des homologues de l'acide diglycolique ont été préparés notamment par les procédés suivants : action de l'ammoniaque sur l'anhydride ou sur le monoester, demi-saponification de la diamide. Les divers procédés ont été confrontés, au point de vue du rendement et, dans le cas d'acides non symétriques, de la constitution de l'acide-amide obtenu. Les dérivés monoarylamldés ont été aussi préparés et leur transformation en aniles étudiée.

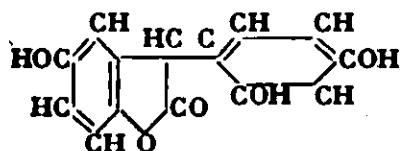
(L'étude des dérivés de l'acide méthyldiglycolique a été faite en collaboration avec M. GASQUET).

Sur les combinaisons de l'acide oxalique et de l'acide glyoxylique avec le résorcinol ;
par MM. Pierre VILÈS et René BADRE.

Malgré un nombre assez considérable de travaux, le mode de condensation de l'acide oxalique avec le résorcinol ne paraît pas avoir, jusqu'à ce jour été définitivement élucidé. Cette réaction est, en effet, extrêmement complexe et la nature des produits obtenus dépend essentiellement du mode opératoire adopté.

Les auteurs ont simplement chauffé l'acide oxalique cristallisé avec son poids de résorcinol pendant une heure à 130°, sans agent de condensation. Ce procédé est celui qui paraît conduire au rendement le meilleur en un produit (A) qui fournit avec SO_3H_2 concentré une intense coloration bleue. La production de cette coloration avait été déjà proposée en 1920 par CHERNOFF (*J. Amer. chem. Soc.*, **42**, 1784) pour la caractérisation de l'acide oxalique. En 1936, PESEZ (*Bull. Soc. Chim. France*, V, **3**, 2072) montra que la sensibilité de cette réaction était améliorée par une réduction préalable de l'acide oxalique et émit l'hypothèse qu'elle pouvait être attribuée à l'acide glyoxylique.

Les auteurs ont donc étudié la condensation de ce dernier acide avec le résorcinol : par simple chauffage d'une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 5 0/0 environ (facilement obtenue par réduction électrolytique de l'acide oxalique), avec un excès de résorcinol, en milieu acidulé par SO_3H_2 à 1 0/0, ils ont obtenu un produit cristallin incolore s'identifiant à une idhydroxyphényl-hydroxy- α -coumaranone



déjà signalée par HEWITT et POPE (*J. Chem. Soc.*, **69**, p. 1265). L'acide correspondant semble devoir être considéré comme le leucodérivé du composé (A). Ce dernier peut, en effet, être obtenu par oxydation ménagée, par l'eau oxygénée, de la lactone ci-dessus. Ses solutions alcalines sont colorées en jaune et douées d'une fluorescence verte ; par oxydation plus profonde elles deviennent orangées

avec une fluorescence bleue (à $pH > 7$) particulièrement visible en lumière de Wood. Ces recherches sont poursuivies et feront l'objet d'un mémoire plus complet.

Sur la réaction résorcinique de l'acide oxalique ;
par M. René BADRÉ.

Comme suite à la communication précédente, l'auteur indique que, selon lui, si l'acide glyoxylique semble bien intervenir dans la réaction de PÉSEZ, il ne paraît pas s'en former dans la réaction primitive de CHERNOFF. Dans cette dernière ce serait bien l'acide oxalique lui-même qui se condenserait avec le résorcinol; cette condensation étant moins facile que celle de l'acide glyoxylique et sans doute assez incomplète, cela expliquerait la faible sensibilité de la réaction de Chernoff par rapport à celle de PÉSEZ. Cette sensibilité peut, du reste, encore être améliorée en tenant compte des remarques suivantes: 1° Le produit de condensation du résorcinol et de l'acide glyoxylique ne fournit de coloration bleue en présence de SO_4H_2 après oxydation; 2° un excès de résorcinol est nuisible, d'une part, parce que ce corps est antioxygène, de l'autre, parce que, seul il se colore déjà en présence de SO_4H_2 , à chaud.

Le mode opératoire suivant est proposé :

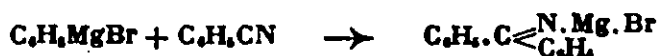
Réduire (comme le fait PÉSEZ) 5 cm³ de solution oxalique par 1 cm³ de SO_4H_2 à 50 0/0 et 1 goutte de SO_4Cu à 10 0/0 en présence d'un fragment de zinc pendant 5 minutes. Introduire dans un tube 1 goutte de solution réduite et 1 goutte de solution (extemporanée) de résorcinol à 0,25 pour mille; ajouter ensuite lentement 2 cm³ de SO_4H_2 concentré et, enfin, 1 goutte d'eau oxygénée à environ 0,1 volume. Une belle teinte bleu franc se développe à froid. Si la teinte est brune, il n'y a pas ou il y a trop peu d'acide oxalique: essayer alors avec 11 ou plusieurs gouttes de solution réduite. Sensibilité: 20 mg par litre. Comme on opère à froid, l'acide tartrique ne gêne pas; par contre NO_3H constitue une incompatibilité (il donne une teinte orangée avec le résorcinol seul).

Le dosage colorimétrique de l'acide oxalique (ou de l'acide glyoxylique) par ce procédé est impossible pour diverses raisons, en particulier parce que la quantité de résorcinol doit être en rapport avec celle d'acide oxalique (ou glyoxylique).

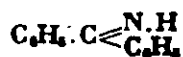
(*) Ce qui est réalisé par l'air et SO_4H_2 chaud dans la réaction Chernoff.

Sur un mode d'obtention des thiones. Préparation de la thiobenzophénone ;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL.

OBERMEYER (1), GATTERMANN et SCHULZE (2), ont préparé la thiobenzophénone par action du pentasulfure de phosphore sur la cétone correspondante en solution benzénique. Plus tard, le procédé perfectionné par les derniers auteurs (action du sulfure de sodium sur le chlorure de la benzophénone en solution alcoolique) leur a permis d'isoler la thiobenzophénone pure, avec cependant un très mauvais rendement.



L'action de l'hydrogène sulfuré sur l'organo-magnésien mixte obtenu par action du benzonitrile sur le bromure de phénylmagnésium doit, comme en présence d'eau donner l'imide :



qui se transforme ensuite en thiobenzophénone.



Quand on essaie cette réaction aux environs de 0°, on commence par voir apparaître une coloration bleue qui s'intensifie de plus en plus jusque en fin d'opération. On sépare ainsi un liquide Eb₁₀ = 175° huile bleu foncé, qui donne de belles aiguilles bleues fusibles vers 36°-37° c'est la thiobenzophénone. Il y a ensuite un polysulfure provenant de l'action du sulfure d'ammonium formé sur la thione initiale.

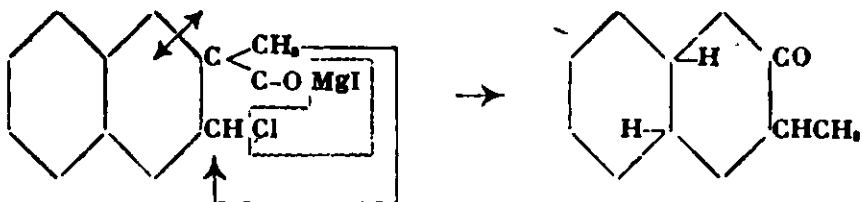
L'étude de cette réaction se poursuit pour fixer les conditions exactes du meilleur rendement en l'un ou l'autre des produits désirés.

(1) OBERMEYER, *J. prak.*, 1885 (2), 31, 47. — (2) GATTERMANN et SCHULZE, 1897 29, 2944.

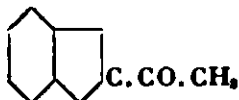
Essai de transpositions moléculaires dans la série du décanhydronaphtalène-trans ;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. G. TSATSAS.

A. — En 1928, M. GODECHOT et M^{lle} G. CAUQUIL ont indiqué les premiers le raccourcissement d'un cycle dans une réaction organomagnésienne. M. TIFFENKAU et M^{lle} TCHOUBAR ont démontré le mécanisme de la réaction sur des cétones chlorées cyclohexaniques diversement substituées. Nous avons essayé d'étendre cette étude à la β -chloro- β -décalone *trans*. La β -décalone *trans* se chlorure directement très mal comme l'a indiqué LEHMANN. L'action de la chloro-urée n'ayant pas donné de meilleurs résultats, nous avons utilisé la méthode FAVORSKI (*Bull.* p. 1733, 1924) chloruration en présence de carbonate de calcium et d'une trace d'iode. La cétone chlorée Eb₁₁ = 152°-155° est obtenue avec un rendement de 64 0/0. Après plusieurs jours quelques cristaux apparaissent ce qui semble indiquer la présence des deux stéréoisomères prévus par la théorie et que les auteurs étudieront ultérieurement.

La condensation de cette β -chloro B-décalone *trans* avec l'iodure de méthylmagnésium peut donner deux méthylcétones stéréoisomères dérivées du décahydronaphtalène *trans*.



et deux stéréoisomères produits de transposition, deux β -acétylhexahydrohydrindène.



Le produit brut de la réaction, après distillation, est entièrement transformé en semicarbazone, d'où on sépare en quantités égales par cristallisation fractionnée, dans l'alcool absolu, l'acétone, puis le benzène anhydre :

1° Une semicarbazone F = 207°.

2° Une semicarbazone F = 183°.

D'après le travail précédent ce sont les deux semicarbazones correspondant aux β -méthyl β -décalone *trans* stéréoisomères.

3° Une semicarbazone F = 115°-117° qui doit correspondre à la semicarbazone du β -acétylhexahydrohydrindène. Ce composé n'étant pas connu et ne pouvant réaliser directement sa synthèse; on pense le transformer en acide hexahydrohydrindène carbonique dont la synthèse a été effectuée dans une autre transposition moléculaire.

B. — FAWORSKI et BAJOWSKI (*J. phy. Chem. Russe*, 1920, 50, 182) indiquent que par action de la potasse alcoolique sur la cycloheptanone monochlorée on peut obtenir l'acide hexahydrobenzoïque.

Dans les mêmes conditions, nous pensons avoir avec la β -chloro β -décalone *trans* :



Nous avons en effet obtenu dans cette réaction deux produits acides, un F = 123 et un F = 255 dont l'étude est en cours.

*Sur la méthylation de la β -décalone *trans* ;*
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. G. TSATSAS.

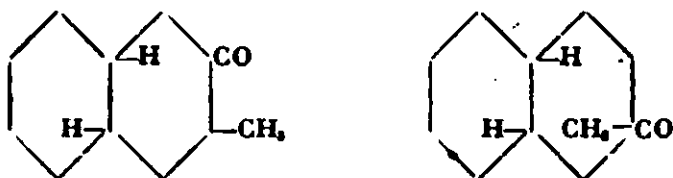
La méthode Haller de méthylation des cétones au moyen de l'amidure de sodium et de l'iodure de méthyle en milieu éther absolu a été appliquée à la méthylation de la β -décalone *trans*.

Le rendement de l'opération a été de 98 0/0 et a donné un liquide Eb₁₁ = 125°; n_D^{20} = 1,48084; D_4^{20} = 0,9639; R. M. trouvée : 48,99; calculée pour C₁₁H₁₈O : 48,61.

La totalité du produit transformée en semicarbazone et fractionnée dans l'alcool absolu a donné deux semicarbazones, l'une très peu soluble dans l'alcool à froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant, F = 207°.

L'autre beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu F = 183°.

Les cétones régénérées ayant des formules isomères, nous pensons avoir séparé les deux stéréoisomères possibles de la β -méthyl β -décalone *trans*.



Détermination de la température de réaction vive entre le gaz carbonique et le magnésium,
par P. REMY-GENNETÉ.

Dans sa précédente communication (séance du 17 avril), l'auteur a étudié l'action du gaz sulfureux sur le magnésium redistillé dans le vide. Il a indiqué que dès la température ordinaire il y a absorption du gaz sulfureux par le magnésium; la réaction devient vive aux environs de 295°.

L'auteur a repris dans des conditions analogues l'action du gaz carbonique sur le magnésium. Dans un travail antérieur (*Bull. Soc. Chim.*, 5^e série. 1934, 1. 1676), il avait montré que le gaz carbonique est absorbé lentement à la température ordinaire; mais la température de réaction vive n'avait pas été déterminée. L'opération a été faite à la pression atmosphérique avec du gaz carbonique obtenu au départ de marbre calciné dans un petit four électrique. On peut ainsi faire le vide longtemps sur le produit tout en le chauffant progressivement, la tension de dissociation du carbonate de calcium étant très faible jusqu'à une température voisine de 800°; de cette façon, on élimine les dernières traces d'air et on a du gaz carbonique très sec.

La réaction vive entre le magnésium et le gaz carbonique se déclare aux environs de 600°. Si l'on rapproche cette température de celle trouvée pour le gaz sulfureux (voisine de 300°), elle paraît logique, puisque la chaleur de formation du gaz sulfureux est inférieure à celle du gaz carbonique; d'autre part, la réaction avec le gaz sulfureux donne lieu à la formation de deux composés exothermiques OMg et SMg ; celle sur le gaz carbonique donne seulement de la magnésie et du charbon.

Sur la constitution électronique des atomes ; par MM. L. GAY et R. LAUTIÉ.

L'un de nous R. LAUTIÉ, (*B. S. C.*, 1939, 6, 677) a établi, antérieurement, un nouveau tableau périodique des éléments en s'appuyant, d'une part, sur la connaissance de la constitution des couches électroniques des atomes, connaissance déduite, à partir de la mécanique ondulatoire, de l'étude quantique des spectres d'émission atomique; d'autre part, sur l'étude comparée des propriétés physico-chimiques des éléments et de leurs combinaisons.

Dans la présente note, nous montrons qu'il est possible de retrouver le même tableau en s'appuyant, d'une part, sur la seule connaissance des nombres atomiques; d'autre part, sur la nécessité de réunir en deux groupes, respectivement homogènes, les gaz nobles nullivalents d'un côté, les métaux des terres rares, de l'autre.

Ce tableau étant, ainsi, acquis par les voies les plus simples et les plus directes, il est aisé d'en déduire les conséquences qui en découlent, en ce qui concerne la constitution des couches électroniques et l'étude comparée des propriétés physico-chimiques des éléments et de leurs combinaisons.

En particulier, cette étude comparée permet, non seulement de rétablir, dans tous leurs détails, les diverses répartitions des électrons périphériques en couches K, L, M, N, O, P, Q, scindées, à leur tour, en étages, s, p, d, f, et cela sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux données expérimentales de la spectroscopie atomique (ces données constituent donc, non plus une base de départ pour notre exploration de l'édifice électronique entourant le noyau atomique, mais un aboutissement, un contrôle expérimental d'une théorie entièrement établie en dehors d'elle); mais, encore, de prévoir la scission des étages en strates, scission que, jusqu'ici, la spectroscopie n'a pu, encore, déceler.

Les spectres Raman de quelques dérivés cyclohexaniques et cyclohexéniques ;
par Étienne CANALS, Max MOUSSERON et Pierre PEYROT.

Les spectres des dérivés bisubstitués 1.3 du cyclohexane, diméthyl-méthyl-éthyl, méthyl-propyl présentent peu de différence. Toutefois, entre les isomères *cis* et *trans* du diméthyl 1.3 cyclohexane, on observe quelques variations de fréquence et d'intensité dans la région 800-1.000. Ces derniers corps ont déjà été étudiés, il y a quelques années par MILLER et PIAUX. Nos résultats sont très voisins des leurs; cependant les résultats donnés pour le dérivé *cis* correspondent

a ceux de notre dérivé *trans* et vice-versa. Nous avons eu soin de vérifier que notre dérivé *cis* est inactif sur la lumière polarisée.

Pour les dérivés méthyl-3 éthyl-1 et méthyl-3 propyl-1, les différences de fréquence et d'intensité des isomères *cis* et *trans* vont en s'atténuant avec le nombre d'atomes de carbone de la substitution 1.

En ce qui concerne les dérivés bisubstitués 1.3 ou 2.4 du cyclohexène, on n'observe pas non plus de différence sensible. On peut noter, toutefois que la raie $\nu(c=c) = 1655\text{ cm}^{-1}$ pour le cyclohexène voit sa fréquence augmenter avec les dérivés; l'écart maximum étant obtenu dans les dérivés méthylés (cyclohexène: 1.655; diméthyl 1.3 et 2.4 cyclohexène: 1.679), ce qui confirme la remarque de PIAUX, en ce qui concerne l'influence des fonctions voisines de la double liaison $\text{CH}_2=\text{CHR}$, le groupement méthyl produisant un écart maximum. Ajoutons enfin, qu'il n'y a pas de différences sensibles pour les mêmes dérivés avec le déplacement de la double liaison nucléaire; mais des différences nettes s'observent lorsque la double liaison se trouve dans la chaîne latérale. Pour le diméthyl-1.3 cyclohexène et le méthyl-3 méthène cyclohexane, la fréquence de la double liaison $c=c$ diminue de 23 cm^{-1} ($c=c$ nucléaire: $\nu = 1.679\text{ cm}^{-1}$; $c=c$ extra nucléaire: $\nu = 1.656\text{ cm}^{-1}$). De même avec le méthyl-4 cyclohexène-1 acétate d'éthyle-2 et le méthyl-3 cyclohexylidène-1 acétate d'éthyle on obtient avec $c=c$ nucléaire $\nu = 1.674\text{ cm}^{-1}$ et $c=c$ extranucléaire $\nu = 1.669\text{ cm}^{-1}$. Il en est d'ailleurs de même pour ces esters de la fréquence $c=o$: avec la double liaison $c-c$ nucléaire, $\nu(c=o): 1.733\text{ cm}^{-1}$; avec $c=c$ extra nucléaire $\nu(c=o): 1.724\text{ cm}^{-1}$.

Sur les bandes Raman de l'eau et de l'ammoniac dans quelques poudres cristallines ;
par E. CANALS et P. PEYROT.

En poursuivant l'étude du spectre Raman de l'eau de cristallisation sur quelques poudres cristallines par la méthode des écrans complémentaires, les auteurs ont étudié quelques oxalates cristallisés. Les deux bandes caractéristiques de l'eau d'hydratation de l'acide oxalique (3.429 et 3.477 cm^{-1}) se retrouvent presque sans changement dans le quadroxalate de potassium et l'oxalate d'ammonium. Mais, pour ce dernier, les deux bandes se retrouvent à 3.398 et à 3.480 cm^{-1} et, surtout, leur intensité est très faible. Par contre, les trois bandes de l'ammoniac dont les maxima sont respectivement à 2.281 , 3.024 et 3.242 cm^{-1} sortent avec une très grande intensité. Ces raies, caractéristiques de l'ammoniac, sont décalées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la bande de l'ammoniac gazeux (3.334 cm^{-1}), ou de l'ammoniac liquide (3.210 , 3.300 , 3.380 cm^{-1}) ou des solutions ammoniacales (3.225 , 3.310 , 3.395 cm^{-1}). Il semble, donc, que l'ammoniac, dans l'oxalate d'ammonium hydraté, gêne considérablement la formation des bandes de l'eau.

Sur le microdosage du sélénium ;
par MM. R. DOLIQUE, J. GIROUX et M^{lle} S. ROCA.

En vue d'une étude sur les propriétés pharmacodynamiques et toxicologiques de certains composés sélénés, les auteurs ont procédé à une revue critique des différentes méthodes de microdosage du sélénium, le « microdosage » comprenant, à leurs yeux, l'ensemble des opérations s'étalant de la destruction de la matière organique jusqu'à l'évaluation finale de la teneur en sélénium dans la solution provenant de la minéralisation et de l'entraînement du toxique.

Ces travaux, décrits tout au long dans la thèse de doctorat en pharmacie de S. PERAHIA (Montpellier, 1942) et dont un résumé paraîtra au *Bulletin*, tiennent compte des résultats antérieurs de l'école américaine, mais il s'en distinguent par plusieurs points :

1° Le remplacement de l'acide bromhydrique en solution par l'acide chlorhydrique gazeux et anhydre et la suppression du brome pour l'entraînement du sélénium (qu'il s'agisse de $\text{Se} + \text{VI}$, de $\text{Se} + \text{IV}$ ou même du sélénium élémentaire).

2° La substitution du métabisulfite de sodium à la phénylhydrazine ou à l'hydroxylamine, réducteurs d'action plus lente et nécessitant une température plus élevée dans un milieu favorable à l'entraînement mécanique ou par volatilsation de SeO_2 ou de Se .

3° L'adoption d'une température et d'une durée de réduction rigoureusement fixées (7 minutes à 70°C), cette réduction étant immédiatement suivie d'un brusque refroidissement.

4° La substitution du glycérol à la gomme arabique comme stabilisant du sol de sélénium.

Comparativement à la méthode colorimétrique de COUSEN (*Glass Tech.*, 1923, 7 303) dont la limite d'application descend à $0,023\text{ mg Se}$ avec des erreurs relatives atteignant $33\text{ }0/0$ pour $0,3\text{ mg Se}$, la nouvelle technique (voir le mémoire ultérieur) permet de déceler qualitativement $0,01\text{ mg Se}$, les erreurs relatives s'évalu-

1 à 2 0/0 de 1 à 0,1 mg Se et de 2 à 50 0/0 de 0,1 à 0,02 mg Se. L'appareil utilisé est un colorimètre à double cellule photoélectrique (analysomètre de JOUAN).

Sur la solubilité de quelques sélénates et sélénites ;
par M. R. DOLIQUE.

La méthode de microdosage du sélénium décrite ailleurs par MM. DOLIQUE, GIROUX, PERAHIA et M^{lle} ROCA peut s'appliquer à la mesure directe de la solubilité de quelques sélénates et sélénites peu solubles dans l'eau.

Les sels mis en œuvre furent obtenus par les procédés classiques de double décomposition, longuement lavés, mais non séchés. La température des essais s'est maintenue à $10^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$. (D'autres essais sont en cours à d'autres températures avec une meilleure précision.)

Pour les trois *sélénates alcalino-terreux* étudiés (Ca, Sr, Ba), la dissolution est à la fois très lente et peu intense. Pour le sélénate de baryum par exemple, on a :

Durée d'agitation	17 h.	1 j.	2 j.	3 j.	5 j.	8 j.	24 j.
Solubilité en mg pour 100 cm ³ ..	6,67	6,88	7,66	7,98	8,66	9,23	9,23

Les valeurs obtenues sont néanmoins très supérieures aux solubilités des sulfates correspondants et s'accordent assez bien avec les mesures indirectes (conductivité) d'autres auteurs :

Solubilités comparées des sulfates et sélénates alcalino-terreux exprimées en mg de sel anhydre pour 100 cm³ d'eau.

	Sulfates	Sélénates	
		Mesures personnelles	Divers auteurs
Baryum	env. 0,22 à 10°	9,23 à $10^{\circ} \pm 1$	8,25 à 25°
Strontium	env. 10° à 10°	186,1 à $10^{\circ} \pm 1$	
Calcium	env. 192,6 à 10°	6120 à $10^{\circ} \pm 1$	7410 à 0°

Le *sélénite de plomb* dont la solubilité à 10°C paraît très voisine de 18,3 mg pour 100 cm³ n'est dissous après 7 jours d'agitation à cette même température qu'à raison de 11 mg. soit 60 0/0 seulement de son coefficient de solubilité.

Le *sélénite de baryum* accuse une paresse encore plus grande : 9,53 mg après 9 jours, 13,75 après 26 jours, 17,63 après 39 jours. Ces chiffres sont, eux aussi, nettement supérieurs à ceux correspondant au sulfite de plomb (1,97 mg à 20°).

La détermination du coefficient de solubilité à partir de solutions préparées à chaud puis refroidies jusqu'à la température de la mesure est également très longue : même en présence de germes cristallins, la vitesse de désaturation des solutions sursaturées de ces sels peu solubles apparaît très lente.

Société chimique de France. Section de Lille.

SÉANCE DU 9 JUILLET 1942

Préparation d'un dibromoxanthidrol. par A. LESPAGNOL et J. BERTRAND

L'impossibilité de réduire, sans la déshalogéner, la 2.7-dibromoxanthone par les réducteurs usuels en vue de l'obtention du dibromoxanthidrol a conduit les auteurs à tenter la réduction par l'isopropylate d'aluminium. Cette méthode ne les a pas conduits au dibromoxanthidrol correspondant mais à l'éther isopropylique de cet alcool, identifié par l'analyse élémentaire, par la mise en évidence d'alcool isopropylique après hydrolyse et par l'obtention avec l'urée de tétra-bromodixanthylurée.

Cet éther isopropylique traité par l'acide acétique concentré donne l'ester acétique du dibromoxanthidrol : la composition centésimale, l'indice de saponification, la condensation avec l'urée effectuée sur ce dérivé correspondent en effet à cette structure.

Après traitement par la potasse alcoolique à l'ébullition, l'ester acétique conduit à un dérivé dont l'analyse correspond à la formule du dibromoxanthidrol, mais qui ne donne pas de coloration avec l'acide chlorhydrique concentré, contrairement

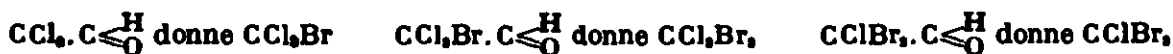
à ce qu'on pourrait attendre d'un xanthidrol; ce qui laisse subsister un doute sur son identité.

L'éther isopropylique et l'ester acétique du dibromoxanthidrol traités par l'éthanol à l'ébullition se transformant en éther éthylique correspondant qui a été identifié par l'analyse élémentaire, par sa condensation avec l'urée en tétrabromodixanthiurée et par la mise en évidence de l'éthanol dans les produits de l'hydrolyse réalisée par l'acide acétique.

Communication de M^{lle} M.-L. DELWAULLE sur un travail poursuivi en collaboration avec M. F. FRANÇOIS.

I. — Nouvelle préparation des chlorobromométhanes.

Elle consiste à traiter par l'hypobromite de sodium en liqueur alcaline un trihalogénoéthanal :



Chacun des chlorobromométhanes est souillé seulement d'un peu du chlorobromoforme correspondant. La séparation est facile.

II. — Préparation de deux nouveaux fluorochlorobromométhanes.

L'action du fluorure d'argent sur CCl_2Br , ou sur CClBr , conduit aux fluorochlorobromométhanes : CFCl_2Br et CFClBr .

Les températures d'ébullition de ces deux corps sont respectivement :

51° pour CFCl_2Br et 78° pour CFClBr .

L'analyse chimique a été faite et conduit bien aux formules proposées.

Le spectre Raman comporte bien pour chacun des deux composés les neuf fréquences attendues pour le type AX_2YZ .

L'étude du facteur de dépolarisation des raies a été faite. Quelques anomalies sont à relever. Le spectre d'une molécule tétraédrique AX_2YZ devrait comporter six raies polarisées, le spectre de CFCl_2Br n'en a que quatre, celui de CFClBr , n'en a que cinq.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur un mode d'utilisation possible de l'huile de palme à la fabrication d'un carburant lourd; par G. CHAVANNE (1) (17.10.42).

Note de M. Van Risseghem. Ce travail a été rédigé par M. G. Chavanne en 1939; il était un des éléments du rapport *Sur les essais de fabrication et d'utilisation de l'huile de palme éthanolysée dans les moteurs Diesel*, que la Commission des Carburants du Ministère des Colonies, dont M. Chavanne était membre, se proposait alors de faire paraître.

M. Chavanne s'était opposé à la publication de ce rapport, les conditions des essais de préparation semi-industrielle (devant constituer un autre élément du rapport) ne permettant pas, d'après lui, de fixer avec exactitude le rendement et le prix de revient du carburant.

Comme, depuis la mort de M. Chavanne, ce rapport dans son ensemble a néanmoins paru dans le *Bulletin agricole du Congo belge* (vol. XXXIII, mars 1942), nous avons désiré que ce dernier travail de M. Chavanne, dont les conclusions sont complètes et définitives, fût l'objet d'une publication particulière. Cela permettra en outre de le faire connaître dans les milieux chimiques qui n'ont guère l'occasion d'en prendre connaissance dans le périodique où il a paru.

L'huile de palme est formée essentiellement de *glycérides* d'acides gras élevés; ceux des acides palmitique et oléique y sont les plus abondants, mais on y trouve aussi ceux des acides stéarique et linoléique. A côté de ces glycérides, on trouve dans l'huile des quantités, très variables d'un échantillon à l'autre, de ces acides gras libres; plus l'extraction de l'huile est faite avec soin, et dans un moindre délai après la cueillette, plus faible est cette acidité libre. Enfin, une très petite proportion de l'huile (de l'ordre de 1 0/0) est formée de matières « insaponifiables »; dans cet insaponifiable se trouve la matière colorante de l'huile. Ainsi, une huile de palme du Congo qui a été employée à la fabrication de carburant contenait 94 0/0 de son poids d'acides gras libres ou sous forme de glycérides, mais les premiers évalués en acide palmitique correspondaient seulement à 3,5 0/0 du poids de l'huile; le reste, soit 90,5 0/0 de ce poids, était uni à la glycérine pour former les glycérides.

Quant aux quantités relatives des divers acides gras libres ou combinés dans l'huile de palme, un travail de Steger et Van Loon (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1935, p. 284), portant sur une huile de Sumatra, en donne une idée. Sur 100 g d'acides, il y aurait 43 g d'acide palmitique, 40 g d'acide oléique, 4,7 g d'acide stéarique et 11,3 g d'acide linoléique dans l'huile de palme étudiée par ces auteurs.

Comme l'indice de saponification (200,6), l'indice d'iode (53,3) et l'acide libre (3,5), pour l'huile du Congo utilisée, sont très voisins des constantes correspondantes (200,3, 53,8 et 3,5) obtenues par Steger et Van Loon, et comme l'indice de polybromures, trouvé pour l'huile du Congo, est de 25,4, la composition du mélange d'acides gras dans cette huile est bien voisine de celle indiquée par les auteurs néerlandais pour l'huile de Sumatra.

L'alcool utilisé pour l'éthanolyse de l'huile, au cours des essais dont les résultats sont ici relatés, a été le plus souvent l'alcool absolu industriel, contenant 3 à 4 millièmes d'eau.

L'alcool éthylique réagit sur les glycérides de l'huile de palme pour donner de la glycérine et des esters éthyliques des acides gras (palmitate, oléate, ...d'éthyle). Cette réaction est limitée par la réaction inverse, mais elle est d'autant plus complète que l'on emploie un plus grand excès d'alcool; en utilisant 5 à 6 fois la masse d'alcool que l'on calculerait en supposant qu'il s'agit d'une réaction complète, on arrive à obtenir plus de 95 0/0 de la quantité d'esters théoriquement possible. L'alcool qui n'a pas réagi est aisément récupérable. Mais l'équilibre chimique n'est atteint rapidement qu'en présence d'un peu d'acide fort; nous avons employé dans ces essais l'acide sulfurique, et une masse de cet acide correspondant à 2 0/0 environ de la masse d'huile soumise à l'éthanolyse. Dans ces conditions, l'état final est atteint après quelques heures de chauffe vers 80°-100° (environ 4 heures en vase clos à 100°).

Quant aux acides libres présents, l'alcool produit leur estérification avec formation simultanée d'eau; cette réaction est également limitée, et d'autant plus complète que l'alcool est employé en plus grand excès et qu'il est plus près d'être anhydre; elle est également accélérée par la présence de l'acide sulfurique. Le système

(1) Les nombreux essais faits sur l'alcoolyse de diverses huiles végétales en vue de leur transformation en carburant, ont été exécutés avec l'aide de collaborateurs qui se sont succédés auprès de moi. Je citerai M. Gillet, M^{re} Frédéric, M. Van den Heuvel, Chakhovsky.

final obtenu à l'ébullition sous la pression atmosphérique, mais plus rapidement et plus économiquement en vase clos vers 100°, est donc constitué essentiellement par de l'alcool, des esters éthyliques d'acides gras élevés, de la glycérine, un peu de glycérides et d'acides gras non transformés, un peu d'eau et, en outre, un peu d'esters sulfuriques (surtout du sulfate d'éthyle) et très peu d'acide sulfurique libre.

Plus l'alcool employé sera près d'être absolu, plus l'huile de palme sera exempte d'eau et pauvre en acides libres, plus l'acidité organique du produit final sera faible.

On peut suivre le progrès de la réaction d'éthanololyse en utilisant une méthode bien commode, due à M. le Professeur Crismer : la détermination de la température de trouble. Pour des masses égales d'alcool à 99,7 0/0 et d'huile de palme, et pour une concentration de 20 parties d'acide sulfurique concentré pour 1.000 parties d'alcool, la température de trouble au départ est voisine de 80°. Elle s'abaisse rapidement dans les premiers instants de la chauffe, puis plus lentement ; après 4 à 5 heures de séjour du système en vase clos à 100°, la constance de la température de trouble est pratiquement atteinte. La valeur finale est d'autant plus élevée que la proportion d'alcool est plus faible, que la teneur en eau est plus forte et que la teneur du système en acide sulfurique est plus élevée. Elle peut être, pour de légères variations de ces conditions, inférieure ou supérieure à la température ordinaire. Pour la composition indiquée du système initial, elle est très proche de 20°.

Lorsqu'on aura reconnu, sur des prises d'essai, par la mesure de la température de trouble, que l'état final est atteint, on procédera comme suit pour régénérer au mieux l'excès d'alcool, isoler le carburant formé par le mélange des esters et préparer la séparation de la glycérine libérée :

On distille d'abord la plus grande part de l'excès d'alcool concentré non entré en réaction, en chauffant à 100° et à la fin dans un bain à 110°-120°. Cet alcool entraîne une partie de l'eau existant dans le système final, à l'état d'azéotrope, et l'alcool recueilli est un peu plus hydraté que l'alcool utilisé. Par ce départ d'alcool, le système homogène au début se sépare en deux phases : l'inférieure contient la majeure partie de la glycérine et des acides forts (sulfurique, éthyle sulfurique...); la phase supérieure est constituée surtout par les esters éthyliques organiques. Ces deux faits, élimination d'eau par distillation de l'alcool et séparation en deux phases, expliquent sans doute pourquoi on n'observe pas une rétrogradation de l'alcoololyse, ni une libération appréciable d'acides organiques au cours de la distillation de l'alcool.

L'alcool recueilli est d'autant moins hydraté que l'acidité de l'huile de palme employée est plus faible. Avec une huile contenant 3 0/0 d'acide palmitique libre, il n'y aurait, pour 1.000 parties d'huile, que 2 à 3 g d'eau formée par la réaction d'estérification des acides organiques. Si l'on récolte 750 g d'alcool en excès sur les 1.000 g employées au départ, le titre de cet alcool sera, de ce fait, ramené de 99,7 à 99,3 0/0, en supposant que rien de cette eau ne reste dans la couche acide glycérineuse ; mais de l'eau résultera aussi de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool (2) et pourra intervenir aussi pour abaisser le titre de l'alcool récupéré ; il en viendra enfin de petites quantités de l'huile de palme utilisée (de l'ordre de 2 ou 3 millièmes). Bref, l'abaissement du titre de l'alcool dans les conditions d'opération indiquées est de l'ordre d'une unité. La méthode de M. le Professeur Crismer, basée sur la mesure de la température critique de solution de l'alcool avec un pétrole convenable, permet une détermination précise de cet abaissement.

Cet alcool récupéré pourra, ou bien servir en tout ou en partie au coupage d'essence, ou bien être utilisé dans une nouvelle opération avec le complément nécessaire d'alcool frais et repasser ensuite à la colonne de déshydratation. Lorsque la distillation de l'alcool concentré récupéré est terminée, on agite le résidu avec 10 à 15 0/0 de sa masse d'eau chaude et l'on sépare les deux couches liquides. Il peut être avantageux de laver encore une fois la couche supérieure de la même manière et d'ajouter la nouvelle eau de lavage à la phase aqueuse précédemment séparée.

Couche aqueuse.

De cette solution aqueuse on retire, par distillation, de l'alcool faible enlevé par les lavages au mélange des esters ; le résidu, après ce départ de l'alcool, est utilisé pour la préparation de la glycérine. Pour ce faire, on fait bouillir à reflux (dans la pratique on chauffera en autoclave) jusqu'à ce que l'acidité atteigne une valeur maximum constante ; on neutralise alors exactement avec de la chaux éteinte et l'on filtre. On peut aussi alcaliniser avec un léger excès de chaux éteinte, tel que le milieu reste légèrement alcalin lors de la chauffe ultérieure ; mais il faut alors traiter à l'ébullition avec du gaz carbonique (gaz de foyers) pour éliminer complètement la chaux. La solution filtrée sera soumise alors à la distillation fractionnée pour la séparation de la glycérine et de l'eau : c'est une opération classique.

(2) Il y a aussi formation de traces d'éther par réaction de l'alcool sur le sulfate d'éthyle, et par conséquent d'enlever la quantité correspondante dans les conditions mentales indiquées.

Couche organique.

Après des lavages complémentaires destinés à éliminer complètement les acides forts, et une séparation aussi parfaite que possible de l'eau, cette couche organique est le carburant cherché. Il est constitué par le mélange des esters éthyliques des acides organiques de l'huile, tenant en solution un peu de produits d'éthanololyse incomplète, en particulier un peu de monopalmitine de la glycérine, qui cristallise peu à peu en fines et légères paillettes à la température ordinaire. Son acidité est de 0,35 à 0,50 0/0 exprimée en acide palmitique dans les opérations bien conduites au départ d'huile de palme à 3,5 0/0 d'acidité et d'alcool à 99,7 0/0.

Voici le bilan d'une opération d'éthanololyse (au cours de la séparation de l'eau et de la glycérine, on ne s'est pas préoccupé des petites eaux glycérineuses) :

Point de départ.

900 g d'huile de palme à 3,5 0/0 d'acide libre (palmitique); 1.000 g d'alcool absolu industriel dénaturé (6,15 0/0 d'huile de palme).

Soit 961,5 g d'huile et 938,5 g d'alcool;

15 g d'acide sulfurique.

L'état final atteint, on distille 680 g d'alcool concentré; le résidu ramené à la température ambiante est formé de deux couches: l'inférieure pèse 115 g, la supérieure 1.112; séparément chauffées dans un bain à 120° elles fournissent encore, à elles deux, 63 g d'alcool concentré, soit en tout 743 g.

On retire de la couche inférieure additionnée des eaux de lavage de la couche supérieure, de l'alcool aqueux correspondant à 15 g d'alcool absolu. On récupère donc au total 758 g d'alcool sur 938,5 g mis en œuvre.

Le carburant recueilli pèse 1.010 g; il en cristallise peu à peu, à la température ordinaire, une trentaine de g de monopalmitine de la glycérine (voir plus loin).

De la solution aqueuse, après départ de l'alcool faible qu'elle contient, on obtient 80 g de glycérine distillant à 143° sous 2 mm et cristallisable à quelques degrés au-dessus de 0°, par introduction d'un germe de glycérine anhydre (rendement de 80 0/0 de la théorie). On peut donc escompter que pour produire 1 kg de carburant, il faut environ :

1 kg d'huile,

0,185 kg d'alcool absolu,

15 à 20 g d'acide sulfurique concentré,

et, en outre, de l'eau et un peu de chaux.

On aura des éléments d'estimation du prix de revient matière du carburant lourd si l'on joint à ces données la connaissance du prix de revient au lieu de fabrication de chacun de ces produits et, en outre, celle du prix de revient de la glycérine recueillie comme sous-produit et de sa valeur à l'exportation.

M. Van den Abeele, directeur général au Ministère des Colonies, estime que l'on peut admettre comme prix de revient de l'huile à faible acidité, dans une plantation en plein rapport, 54 centimes le kg. L'acide sulfurique concentré peut être estimé à 2 francs le kg, en tenant compte de son prix de départ d'Anvers et des frais de transport. Mais il y a une grosse incertitude sur le prix de revient de l'alcool absolu. C'est que celui-ci dépend au premier chef de la quantité produite par 24 heures. Les charges de traitements et salaires du personnel européen spécialisé, utilisé d'ailleurs en même temps à la distillerie et à l'atelier de fabrication du carburant, seront, à l'hectolitre, d'autant plus élevées que la production sera plus faible. Il en sera de même des charges d'amortissement du matériel, et aussi de la dépense en combustible; le prix de revient dépendra aussi de ce qu'on sera ou ne sera pas tenu, par des dispositions fiscales, de condenser les flegmes à 50°.

Si l'on peut espérer, pour une production de 100 à 200 hectolitres par jour, avoir l'alcool absolu à 1 fr. 60 le litre ou 2 francs le kg (le prix mondial de l'alcool de mélasses à 100 0/0 étant d'environ 1 fr. 50 le litre), il faudrait prévoir des prix beaucoup plus élevés pour une production journalière de 20 hectolitres.

Il y a également une incertitude, mais beaucoup moins grave, sur la valeur à l'exportation de la glycérine obtenue comme sous-produit. Le prix de la glycérine anhydre en Belgique varie, en effet, entre des limites très éloignées; il a été près de 20 francs le kg en février 1937 et son prix minimum a été de 4 fr. 40 en janvier 1934. Il est actuellement voisin de 6 fr. 50 (au moment où l'huile de palme est vendue en Belgique à 1 fr. 50). Tenant compte du prix minimum, on pourrait la compter au départ des installations à la Colonie à 3 francs environ et, tenant compte des frais de sa séparation, l'estimer à 2 fr. 50 pour juger de l'allègement de prix du carburant.

On aura donc l'estimation suivante du prix de revient matière du kg de carburant, pour différents prix de revient de l'alcool absolu :

	Le kilogramme (fr.)		
Pour l'alcool absolu à	2	3	4
165 grammes.....	0,37	0,555	0,74
Huile de palme :			
1 kilogramme.....	0,54	0,54	0,54
Acide sulfurique	0,05	0,05	0,05
Totaux à diminuer de la valeur de 80 g de glycérine à 2 fr. 50 le kg.....	0,96	1,145	1,33
Reste net	0,76	0,945	1,13

On voit l'incidence prépondérante du prix de l'alcool sur le prix de revient du carburant lourd formé par l'huile de palme éthanolysée et, par conséquent, l'intérêt qu'il y a à lier la production de ce carburant lourd à la diminution des quantités d'essence importées par l'obligation du coupage de cette essence par l'alcool, coupage qui ne pourrait d'ailleurs être imposé que s'il n'apportait qu'une surcharge très minime du prix de l'essence dans les régions de la Colonie envisagées. Pour cette même raison, il faudra éviter le plus possible les pertes d'alcool et prévoir l'emploi de charbon actif pour retenir les vapeurs d'alcool non condensées dans les opérations de distillation.

Prix des calories.

Elles seront fournies partie par la combustion de déchets d'extraction de l'huile, partie par la combustion du bois. On compte qu'un stère de bois pesant 400 kg vaut 10 francs et qu'un kg de bois fournit, en brûlant, environ 1,5 kg de vapeur à basse pression (à 1 kg environ).

Elles seront dépensées :

1° Pour porter et maintenir à 100° pendant 5 heures environ un système d'alcool et d'huile pesant deux fois plus que le carburant, système enfermé dans un vase clos chauffé à la vapeur indirecte et convenablement calorifugé;

2° Pour distiller avec un reflux aussi faible que possible hors de l'appareil précédent une masse d'alcool concentré égale aux 3/4 de celle du carburant environ;

3° Pour distiller de la phase aqueuse dont il a été question plus haut, prise à une température déjà élevée, l'alcool qui s'y trouve, alcool dont les vapeurs seront conduites à la colonne de distillation pour y être concentrées; on peut estimer la masse de cet alcool à quelques centièmes de celle du carburant;

4° Pour produire la force motrice et l'éclairage.

Il ne semble pas qu'au total la dépense de calories doive dépasser 5 centimes au kg de carburant.

Mais cette dépense de calories s'aggraverait si l'on devait reconcentrer, pour des opérations ultérieures, une partie de l'alcool. Cette reconcentration se ferait dans la colonne de déshydratation de la distillerie; il faudrait rejeter, pour cette opération, pour des raisons de climat, l'élimination de l'eau basée sur la formation d'azéotropes ternaires trop volatils (azéotrope eau, alcool, benzène, par exemple) et utiliser soit le procédé à la chaux, soit le procédé basé sur l'emploi du système déshydratant constitué par la glycérine anhydre et le carbonate de potassium. Dans ce cas, une minime partie de la glycérine obtenue comme sous-produit serait utilisée sur place.

Appareillage.

Il serait simple : autoclaves à chauffage indirect par la vapeur à basse pression, alambics sans colonne de fractionnement, appareils de lavage à l'eau, bacs de décantation...

Certaines de ces pièces d'appareillage n'exigeraient pas l'emploi de tôles émaillées, mais pourraient être faites en tôle d'acier inoxydable. Nos essais nous ont conduit à retenir comme les plus résistants à l'action du système chimique où se produit l'éthanolyse : l'acier Sandvik O.R. 11 et l'acier Krupp n° 4 (aciers au nickel, chrome, molybdène, contenant respectivement 3 et 2,5 0/0 de ce dernier métal). Une marmite servant de cuiseur et d'alambic, en acier O.R. 11, est en service discontinu depuis deux ans pour des essais d'éthanolyse divers et nous a donné jusqu'ici toute satisfaction.

Clarification et séchage du carburant.

Le carburant brut laisse déposer rapidement de petites quantités d'eau dispersées au cours des lavages et qu'il faudra séparer avec soin; il laisse ensuite

de fines paillettes cristallines grasses au toucher, dont la sédimentation peut se manifester pendant un temps assez long.

1° En ce qui concerne l'eau, on pourrait se proposer d'obtenir une déshydratation parfaite par passage de gaz chauds. Il ne faudra pas perdre de vue que le maintien du carburant à 100° au contact de l'air fait croître son acidité en 24 heures de 5 à 7,5 0/00, tandis que dans un gaz inerte chaud l'acidité reste constante dans les mêmes conditions. Il s'agit là d'un phénomène d'oxydation spontanée lent à la température ordinaire, mais dont la vitesse croît avec la température;

2° Le sédiment de paillettes cristallines est d'autant moins abondant que la réaction d'éthanololyse a été plus complète (plus forte proportion d'alcool, alcool plus absolu, séjour à 100° plus prolongé, proportion plus forte d'acide sulfurique); il est d'autant moins abondant aussi que la température de l'huile éthanolysée est plus élevée.

Ce dépôt est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool; il se dissout à chaud dans l'alcool méthylique et dans l'éther de pétrole; l'emploi de ces dissolvants et aussi celui de l'acétone sont à recommander pour sa purification. On peut ainsi amener les cristaux à fondre à 74°,5-75°. Nous avons établi qu'il s'agit là d'un produit d'éthanololyse incomplète, la monopalmitine de la glycérine (indice de saponification trouvé, 169,7 et 171,5; théorie, 169,7; rapport de la masse d'acide libéré à la masse de substance initiale, 78,2; théorie, 77,6). Cette substance est caractérisée par une transformation polymorphique qui passe difficilement inaperçue. Les cristaux fondus à 74°,5-75° donnent un liquide qui se congèle vers 65° et le solide ainsi formé fond alors vers 66°. Si l'on maintient la température du liquide vers 66°-70° en amorçant avec les cristaux fondant à 74°,5, on obtient la cristallisation de la forme à haut point de fusion. On a vérifié d'ailleurs que celle-ci est la variété stable également au-dessous de 66°.

En employant comme dissolvant l'huile éthanolysée distillée sous pression réduite, on a fait des mesures de solubilité de cette monopalmitine. Voici une table de solubilité approchée, où S est la masse dissoute dans 1.000 g.:

	S g	t	S g
14°0.....	0,5	36°0	8,0
20°2.....	1,5	41°5	15,0
30°5.....	4,5	52°0	45,0

Le sédiment de monopalmitine peut être alcoolysé; on peut l'ajouter à l'huile de palme utilisée dans les opérations ultérieures. Après dépôt de la monopalmitine du carburant brut, le liquide filtré laisse peu de résidu à la distillation sous pression réduite (ordre de quelques centièmes et variable suivant les conditions de l'éthanololyse).

Distillation de l'huile de palme éthanolysée (3).

D'après la composition de l'huile de palme, on peut, partant des données de la littérature chimique, prévoir la marge de distillation de l'huile éthanolysée.

Voici, en effet, les points d'ébullition des constituants les plus abondants:

Palmitate d'éthyle.....	185° sous 10 mm
Oléate d'éthyle	216°-218° sous 15 mm
Linoléate d'éthyle	211°-212° sous 11 mm
Stéarate d'éthyle.....	199° sous 10 mm

Sous 10 mm, la partie volatile du carburant doit donc distiller entre 185° et 210°. Nous avons trouvé ce qui suit:

Sous 1,5 mm la distillation a lieu entre 130° et 160°.

Sous 3 mm la distillation a lieu entre 155° et 180°.

Sous 15 mm, il passe 1 0/0 avant 200°, 6 0/0 entre 200° et 215°, 85 0/0 entre 215° et 225°.

Sous une atmosphère il passe 85 0/0 de l'huile éthanolysée entre 325° et 338°.

Nous avons fait aussi le fractionnement du produit de l'éthanololyse par évaporation moléculaire sous pression nulle, en utilisant des surfaces d'évaporation portées à des températures croissantes de 56° (acétone) à 78° (alcool).

On sépare ainsi en tête du palmitate d'éthyle presque pur, fondant à 24°, ayant un indice d'iode de 1,4 (palmitate pur, 0; oléate, 81,9), mais nous n'avons pas poursuivi assez loin le fractionnement pour séparer les uns des autres les trois autres esters dont les volatilités sont trop voisines; l'indice d'iode va croissant avec la température et le maximum obtenu dans la dernière fraction était de 76,7. L'indice d'iode du carburant total non distillé est voisin de 50.

(3) Cette distillation n'est pas à envisager pour l'utilisation de l'huile éthanolysée comme carburant.

Congélation de l'huile de palme éthanolysée.

Le sédiment de monopalmitine mis à part, la congélation débute à 8°,2. Cette congélation, à une température supérieure à 0°, n'est pas un inconvénient pour un carburant à l'usage colonial. Je dois à M. le Professeur Robert les renseignements suivants au sujet des températures les plus basses relevées dans la région nord-est du Congo :

A Yangambi, à 100 km en aval de Stanleyville, sur le Congo (observations portant sur 25 années), minimum absolu : 14°.

A Kasengi, bord sud du lac Albert, altitude 620 m, minimum absolu en avril 1930 : 16°,5.

A Nioka, à 50 km au nord-est de Kilo, sur la route Kilo-Mahagi, à 1.600 m d'altitude, minimum absolu en 1933, 8°; en 1932, 7°.

Miscibilité de l'huile de palme éthanolysée au gasoil.

Cette miscibilité est précieuse, car elle permet de concevoir la possibilité d'un ravitaillement en route à volonté en carburant pétrole ou en carburant végétal, sans courir le risque de la formation d'un système hétérogène dans les réservoirs et les pompes.

D'autre part, l'huile de palme éthanolysée est miscible à la partie de l'huile de palme encore liquide vers 20°-25° et également à l'huile de coton, d'arachide. On peut retenir ce fait pour le cas où l'on disposerait d'huile peu acide pour préparer par coupage un carburant de prix de revient moindre. Mais ces systèmes ont la propriété de mousser aux températures inférieures à 12°.

Densités et viscosités.

Les densités ont été mesurées avec un picnomètre de 20 cm³ environ, les viscosités avec des viscosimètres Martin. Les valeurs indiquées sont relatives au carburant total non distillé. Aux fins de comparaison sont indiquées aux mêmes températures les densités et viscosités d'un carburant lourd de pétrole « Diesoline » :

	Huile éthanolysée à 0,4 0/0 d'acidité		Diesoline	
	<i>d</i> t/4°	η	<i>d</i> t/4°	η
<i>t</i> = 20°	0,8678	0,0746	0,8443	0,0381
<i>t</i> = 30°	0,8604	0,0522	0,8372	0,0292
<i>t</i> = 40°	0,8531	0,0411	0,8298	0,0233

A la même température, la viscosité est supérieure à celle du carburant lourd de pétrole, mais le rapport va diminuant lorsque la température s'élève. Il est, à 20°, de 1,96; à 30°, de 1,79; à 40°, de 1,76. A cette dernière température, les viscosités, traduites en unités Engler, sont proches de 1,40 pour l'huile éthanolysée, 1,20 pour la Diesoline.

Chaleur de combustion.

M. Beckers, au laboratoire de M. le Professeur Timmermans, a bien voulu déterminer à la bombe, en prenant pour base la chaleur de combustion de l'acide benzoïque avec 6.319 calories par g, les chaleurs de combustion supérieures à 20° de l'huile de palme éthanolysée et de la Diesoline :

Huile éthanolysée (0,4 0/0 d'acidité)	9.575 ± 20 cal/g par g
Diesoline.....	10.880 ± 22 cal/g par g

Ceci correspond respectivement à 8.311 cal/kg et 9.186 cal/kg par litre d'huile éthanolysée et de Diesoline, c'est-à-dire que, pour avoir le même pouvoir calorifique qu'avec un litre de Diesoline, il faut 1,1 l ou 960 g d'huile éthanolysée.

Action du carburant sur le métal des injecteurs.

Nous nous sommes procuré un injecteur Bosch pour Diesel. On y a découpé, d'une part, des fragments de forme géométrique à surface grossièrement polie et, d'autre part, des fragments qui, après inclusion dans la bakélite, ont été soigneusement polis; les premiers ont servi à la détermination de la corrosion par mesure de la variation de masse par unité de surface, les autres à une observation qualitative de la corrosion au microscope.

Deux fragments tarés à la microbalance ont été immergés dans des huiles éthanolysées ayant une acidité évaluée en acide palmitique, voisine de 1 et 2 0/0

et enfermés en atmosphère d'azote dans des tubes scellés. Ceux-ci ont été maintenus à 80° pendant 158 heures consécutives. La pièce plongée dans le carburant d'acidité 1 0/0 est restée bien brillante et n'a pas varié de masse. Celle plongée dans le carburant d'acidité 2 0/0 a noirci en certains points et sa masse s'est accrue de 0,1 à 0,2 mg pour une surface libre de 5 cm².

A l'observation microscopique, l'attaque est nette pour l'échantillon à 2 0/0 d'acidité; elle est tout juste perceptible pour l'autre (1 0/0) après 190 heures de chauffe à 80°. Avec une huile éthanolysée d'acidité palmitique 0,4 0/0, la corrosion du métal des injecteurs est absolument imperceptible au microscope après 175 heures de chauffe, que l'huile soit au contact d'air ou d'azote.

Enfin, une pièce d'acier d'injecteur a été chauffée à 80° dans une atmosphère d'azote au contact d'huile éthanolysée à 0,35 0/0 d'acidité palmitique pendant 864 heures. Après ce temps, l'examen au microscope avec un fort grossissement a montré une attaque extrêmement faible; à l'œil nu, le poli de la pièce ne semble pas altéré. L'attaque n'est pas encore nettement visible après 60 jours dans l'azote à la même température; elle devient bien perceptible après 3.900 heures.

Au contact de l'air pour cette même huile, il n'y a aucune attaque après 4 mois à la température ordinaire; l'attaque est peu visible à l'œil nu, mais nette à l'observation microscopique après un mois de séjour à 80°.

En conclusion, le problème du ravitaillement en carburants lourds indigènes, d'origine végétale, ne paraît pas économiquement insoluble, surtout dans les régions de la Colonie éloignées des côtes, régions d'où l'exportation des produits naturels et où l'importation des produits étrangers sont les plus onéreuses.

L'éthanolysé de l'huile de palme peut fournir une solution acceptable, si l'alcool peut être produit dans de bonnes conditions là où se trouvent à la fois des palmeraies et des plantations de cannes ou de manioc, c'est-à-dire là où se fera la transformation de l'huile, et si sa production peut être assez importante pour que son prix de revient soit suffisamment bas.

Cette dernière condition est liée aux quantités de carburants lourds et aussi aux quantités de carburants légers consommés dans les diverses régions de la Colonie. Plus se développeront les transports utilisant les moteurs Diesel et les moteurs à explosion, plus aisément cette condition sera satisfaite.

Alors une partie de l'huile de palme produite par la Colonie sera transformée sur place; on en tirera les acides gras sous forme d'esters constituant du carburant, et de la glycérine, produit de valeur dont la masse est seulement le dixième de celle de l'huile.

N° 2. — Sur le spectre Raman de la nicotine; par MM. V. BRUSTIER et P. BLANC (10.10.42).

Le spectre Raman de la nicotine présente 17 raies dont certaines, d'intensité nettement appréciable, sont dues au noyau pyridique.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier le spectre Raman des alcaloïdes non fluorescents pour compléter les renseignements donnés par les spectres d'absorption que ces mêmes substances présentent dans l'ultra-violet.

On sait que l'examen de ces spectres d'absorption est d'un grand intérêt dans l'étude de la structure moléculaire de ces corps et peut servir comme moyen d'identification analytique et de dosage. Le spectre Raman ne peut qu'apporter de nouvelles données utiles. Dans le cas d'alcaloïdes dont le spectre d'absorption ultra-violet n'est pas suffisamment instructif, les renseignements que l'on en tirera peuvent être essentiels.

Nous avons donc entrepris une série de déterminations et communiquons aujourd'hui les premiers résultats obtenus dans l'étude du spectre Raman de la nicotine. La raie excitatrice employée est la raie 4.358,3 Å de la vapeur de mercure.

Le spectre présente 17 raies; 6 d'entre elles, d'intensité nettement appréciable, paraissent les plus remarquables; elles sont vraisemblablement dues au noyau pyridique qui entre dans la structure moléculaire de la nicotine. Ce sont les suivantes :

Fréquences en cm⁻¹ :

889	correspondent à la raie de la pyridine	402.
569,6	—	558.
1025,2	—	1028.
1035,8	—	1040.
1587,9	—	1595.
8046,4	—	8054.

La raie 1587,9 est caractéristique des doubles liaisons.

On remarque que les différences des fréquences entre les raies de la nicotine et celles correspondantes de la pyridine commencent par être négatives, passent par un maximum positif pour 569,6 et deviennent ensuite négatives, ces valeurs croissant alors relativement peu de l'une à l'autre. C'est en raison de ces faibles différences dans la valeur des fréquences que nous sommes autorisés à considérer ces raies comme se correspondant.

Les autres raies observées constituent des raies nouvelles; parmi celles-ci, il faut noter la raie de fréquence 614,6, faible et fine, rappelant la raie de fréquence 613 de la méthyl-pyrrolidine, ainsi que la raie 1856,1, très faible, que l'on peut considérer comme correspondant à la bande 1924 du spectre d'absorption infra-rouge de la pyridine; il y a en effet un rapport entre les raies Raman et les bandes d'absorption infra-rouge, les fréquences fondamentales d'une molécule se trouvant généralement à la fois dans les deux spectres. Remarquons cependant que cette raie ou sa correspondante ne se rencontrent pas dans le spectre Raman de la pyridine.

En résumé, le spectre Raman de la nicotine présente un certain nombre des fréquences fondamentales de la molécule de pyridine et rappelle par conséquent le spectre de cette dernière. Mais, pour poursuivre la comparaison avec les spectres de chacun des noyaux constitutifs, il est nécessaire de déterminer celui de la N-méthylpyrrolidine, qui, avec le noyau pyridique, entre comme on le sait dans la constitution de la nicotine; ceci permettra sans doute d'expliquer la présence des raies nouvelles trouvées dans le spectre Raman de la nicotine. Il sera en outre utile de procéder à une nouvelle détermination de ce dernier avant d'apporter des conclusions définitives.

**N° 3. — Les règles œnologiques et la méthode officielle de dosage des acidités totale et fixe des vins;
par P. JAULMES et L. SLIZEWICZ (11.7.42).**

Il est inutile de rappeler comment on recherche le mouillage des vins à l'aide de l'alcool et de l'acidité totale ou fixe que l'on fait entrer dans des expressions mathématiques plus ou moins compliquées indiquées par divers auteurs: Gautier, Halphen, Blarez, Roos. Ces expressions sont connues sous le nom de règles. Beaucoup d'auteurs et en particulier: Fonzes-Diacon (1), Bertin et Delord (2), Taboury et Mimault (3), ont montré que ces règles ne répondaient que très imparfaitement à la réalité, qu'elles étaient très peu cohérentes et souvent illogiques. Aussi Fonzes-Diacon a-t-il indiqué une cinquième règle œnologique relative aux vins anormaux et plus récemment l'un de nous a, dans sa thèse (4) énoncé une sixième règle œnologique, qui tient compte des enseignements apportés par tous les auteurs que nous venons de citer et qui a été confrontée avec plus d'un millier d'analyses de vins authentiques publiées depuis 1907 par les directeurs des stations œnologiques et laboratoires des répressions des fraudes dans les « Annales des Falsifications et des Fraudes ». Cette règle ne souffre que de 2 à 3 0/0 d'exceptions dans le cas des vins individuels et répond d'une façon pratiquement parfaite aux cas des vins de coupage.

Cette règle consiste à calculer le degré alcoolique théorique A_t du vin par l'expression:

$$A_t = 2,3 + \frac{4}{R + 0,19}$$

où R est le rapport entre l'acidité fixe et le degré alcoolique effectif trouvé.

Si A_t est supérieur à ce degré alcoolique, le vin a été mouillé.

Cette expression ne s'applique qu'au cas des vins normaux caractérisés uniquement par l'indice de tartre:

$$I = \frac{\text{acide tartrique total}}{\text{potasse totale}} > 0,8$$

Dans le cas des vins potassiques (appelés autrefois vins anormaux) caractérisés par $I < 0,8$, l'expression est un peu différente et devient:

$$A_t = 1 + \frac{4}{R + 0,22}$$

Cette règle présente, à notre avis, un grand intérêt puisqu'elle n'expose pas un expert à faire condamner un innocent, mais lors de sa première publication il n'avait pas été précisé comment il convenait de mesurer l'alcool et l'acidité fixe.

Pour l'alcool il va sans dire que c'est la méthode officielle qui devra être adoptée en évitant bien entendu toutes les causes d'erreurs presque toutes par défaut, auxquelles cette méthode est exposée (voir à ce sujet l'ouvrage de l'un de nous) (5).

En ce qui concerne l'acidité fixe, les laboratoires officiels n'utilisent depuis 1932 que la méthode au tournesol rendue obligatoire par l'Arrêté du 27 mars 1932. Le choix de cette méthode se justifie certes lorsqu'il s'agit d'employer les règles de Gauthier et d'Halphen puisque ces auteurs ont utilisé, pour les établir, des analyses qui ont été effectuées par cette méthode au tournesol ou par la méthode assez voisine de Pasteur.

En ce qui concerne l'application de la règle de Slizewicz cette méthode au tournesol risque de conduire à des résultats erronés; en effet, les analyses sur lesquelles les coefficients numériques qui entrent dans cette règle ont été établis ont été pour la plupart effectués par la méthode officielle de cette époque, utilisée dans les Stations œnologiques et laboratoires de la répression. Cette méthode comportait l'emploi de la phénol-phtaléine.

L'acidité fixe qui entre dans le calcul de la règle de Slizewicz doit être déterminée par la méthode à la phénol-phtaléine.

Cette méthode a été accusée par différents auteurs, Fabre et Brémont (6), Gille (7), Semichon et Flanz (8) de donner des résultats entachés d'une erreur par excès. Sans vouloir ici ouvrir une discussion à ce propos, nous rappelons seulement qu'il n'a jamais été prouvé que c'est cette méthode à la phénol-phtaléine qui donne des résultats erronés par excès et non la méthode au tournesol des résultats erronés par défaut. Plusieurs physico-chimistes ont donné la préférence à la phénol-phtaléine: Genevois et Ribereau-Gayon (9), Canals et M^{lle} Vergnes (10). Or, l'un de nous vient de montrer qu'en application de la loi d'action de masse, il est possible de rendre cette méthode à la phénol-phtaléine plus exacte, plus commode et tout en évitant tout risque d'erreur grossière par excès.

Pour effectuer une détermination d'acidité totale il convient de diluer le vin avec son volume d'eau et d'ajouter un très grand excès de phénol-phtaléine: un centimètre cube d'une solution à 5 0/00, pour 5 cm³ de vin et 5 cm³ d'eau. Le titrage est arrêté dès l'apparition commençante de la teinte rose, il se produit à pH 8,2-8,3 correspondant à la saturation physico-chimique des acides du vin, et grâce à la grande quantité d'indicateur, tout dépassement du virage se traduit par une coloration rouge vif. C'est par ce procédé fort simple et précis qu'il convient de mesurer l'acidité totale des vins lorsqu'il s'agit, en vue de l'application de la règle précitée, de déterminer l'acidité fixe par déduction de l'acidité volatile mesurée également avec ce même indicateur.

Dans ces conditions, cette règle peut donner à l'expert toute quiétude sur la possibilité d'une erreur injuste pour mouillage de vin.

(1) FONZES-DIACON, *Ann. Fals. Fraudes*, 1925, p. 582. — (2) BERTIN, *Bull. Inst. œnol.* Algérie, 1929, p. 57 et DELORD, *ibid.*, 1934, p. 205. — (3) TABOURY et MIMAUT, *Ann. Fals. Fraudes*, 1936, p. 548. — (4) SLIZEWICZ, Thèse doct. pharm. Montpellier, 1938, Mari-Lavit, imp. Montpellier. — (5) JAULMES, *Analyse des vins*, Dubois et Poulain édit., Montpellier, 1942, p. 18 et suiv. — (6) FABRE et BREMOND, *Assoc. franç. pour Avanc. Sciences*, Alger, 1930, p. 646. — (7) GILLE, *Ann. Fals. Fraudes*, 1932, p. 146. — (8) SEMICHON et FLANZY, *ibid.*, 1930, p. 5. — (9) GENEVOIS et RIBEREAU-GAYON, *Ann. Brass. et Distill.*, 1931, 31, 306. — (10) CANALS et M^{lle} VERGNES, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5^e série, 7, 58 et 232. — (11) JAULMES, *loc. cit.*, p. 191.

N° 4. — Sur le sort du sélénium après l'intoxication par le sélénite et le séléniat de sodium;

par MM. Roger DOLIQUE et Jean GIROUX (12.10.42).

On comprend mieux le pouvoir toxique du sélénium lorsque l'on connaît les chiffres suivants: la chlorose du blé (*Triticum vulgare* Vill., Hard Federation Wheat) est provoquée par la présence dans le sol du séléniat de sodium à la dose infiniment petite de 0,1 partie de sélénium pour 1 million de parties de terre; la même plante meurt pour une dose de 1 partie pour 1 million de parties de terre.

Un phénomène d'inhibition est heureusement observable dès que le soufre est joint à la dose de 32 parties pour 1 million sous forme de sulfate ou de soufre libre. (A.-N. Hind-Karrer, *Journ. Agri. Research.*, 1934, 49, 243), mais inversement la paille et les grains provenant des plantations sur de tels terrains sélénifères sont très toxiques pour les rats et les cobayes. W. O. Robinson (*J. Assoc. official agr. chem.*, 1933, 16, 423), rapporte la toxicité d'une farine à 0,0005-0,0012 0/0 (5 à 12 parties par million) et celle d'un gluten à 0,009 0/0. Le lecteur trouvera d'autres renseignements numériques à ce propos dans les publications de Dolique, Giroux et Mougonaud (*Bull. Pharm. du Sud-Est*, 1938, 246, 285, 367) et de Lester W. Strock (*The Distribution of Selenium in Nature*, *Amer. Journ. of Pharm.*, 1935, 107, 144 et 157).

Nous en retiendrons pour la suite de nos observations deux faits essentiels:

1° Le foie paraît être le premier foyer de concentration du toxique (the primary

focj of the toxieant) dans le cadavre de l'intoxiqué car « it was atrophied, necrotic and hemorrhagic in varying degrees »;

2° La teneur en sélénium de ce viscère après intoxication peut cependant n'être pas très élevée. H. C. Dudley et H. G. Byers (*Ind. Eng. Chem. Anal.*, Edit. 1935, 7, 3) n'en ont trouvé que 25 p. par million dans le foie d'un veau.

Les recherches que nous allons relater à notre tour se borneront aux analyses des viscères d'un certain nombre d'animaux de laboratoire soumis dans le Service de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Montpellier à divers modes d'intoxication séléniée. La description physio-pathologique des phénomènes fera l'objet d'une communication ultérieure des directeurs des services intéressés, mais le simple examen des résultats chiffrés suivants soulignera déjà quelques résultats intéressants dans ce domaine.

QUELQUES EXEMPLES D'INTOXICATION RAPIDE.

1° Chez le cobaye.

Expérience I. — Un cobaye de 610 g reçoit en injection une solution de sélénite de sodium correspondant à 6 mg de sélénium par kg d'animal. Il meurt quatre heures après l'injection.

Aucune trace de toxique n'a pu être décelée dans son foie (31 g), son cœur (3,5 g), sa rate (0,5 g), ses poumons (9,7 g), ni ses reins (5,4 g).

Expérience II. — Un cobaye de 760 g reçoit de même en injection une solution de séléniate de sodium correspondant à 6 mgr de sélénium par kg d'animal. Il meurt en quatre heures cinquante minutes.

Son foie (25 g), son cœur (4 g), sa rate (2 g), ni ses reins (8 g) ne contiennent aucune trace décelable de sélénium, mais ses poumons en renferment 0,1 mg.

De ces deux essais, deux conclusions peuvent être tirées :

a) Le toxique ne se retrouve pas dans les viscères (sauf une seule fois dans les poumons) mais ce résultat négatif n'implique pas nécessairement que les produits examinés ne retiennent aucune trace de toxique. Nous dirons seulement que ces organes (sauf les poumons provenant de l'expérience II) renferment moins de 1/100 mg de sélénium représentant la limite de sensibilité de la méthode de microdosage du sélénium employée.

b) La présence de 0,1 mg de sélénium dans les poumons du cobaye intoxiqué par le séléniate est le reflet de l'effort de désintoxication tenté par l'animal pour sa conservation et l'ensemble de nos recherches sur les voies d'élimination en l'occurrence porte à croire que la plus importante est précisément la voie pulmonaire. Nous avons constaté très nettement une modification de l'haleine exhalée par nos animaux (1 h. 25 après l'injection dans le cas du sélénite, 3 h. 30 dans le cas du séléniate); l'odeur caractéristique observée est celle du choux pourri. Divers auteurs l'avaient d'ailleurs signalée, mais on notera ici, pour la première fois semble-t-il, qu'elle apparaît plus tôt dans le cas de l'intoxication rapide par le sélénite et plus tard pour le séléniate. Nous y voyons la nécessité où se trouve placé l'organisme de réduire transitoirement cette dernière forme avant de l'amener à l'état gazeux d'hydrogène sélénié ou de dérivé organique du sélénium, un séléniure par exemple, cette question d'ailleurs ne paraissant pas nettement tranchée.

2° Chez le lapin.

Expérience III. — Un lapin mâle de 1.660 kg reçoit une injection 1,8 mg de sélénium par kg d'animal sous forme d'une solution isotonique de sélénite de sodium.

Dix minutes après l'injection, il émet une haleine à odeur séléneuse caractéristique. Il meurt en cinq heures.

L'analyse de ses viscères révèle une diffusion générale du toxique à tous les niveaux, sauf dans le cœur :

Viscères	Poids en grammes	Sélénium (en mg)
Foie.....	54	0,2
Poumons	15	1,8
Cœur	11	0
Reins	10	0,1
Rate.....	0,6	0,1
Cerveau	6,7	Traces à la limite de la sensibilité, soit 0,01.

On notera ici encore la présence du sélénium en abondance au niveau du poumon : plus de 50 0/0 du toxique sont encore localisés à cet endroit lors de la mort de l'animal.

Ce résultat conduit à penser que tout au moins dans cette expérience, la désintoxication ne s'effectue pas au moment précis où le véhicule sanguin pénètre dans l'alvéole pulmonaire mais plus exactement en deux phases :

- Accumulation sélective du toxique au niveau de l'alvéole;
- Libération ultérieure de ce toxique dans l'atmosphère pulmonaire.

Les poumons ne sont pas toutefois les seuls organes de défense contre l'intoxication sélénée. L'expérience III montre déjà le rôle du foie et des reins; ce rôle sera confirmé par les résultats des expériences suivantes. Quant à la rate, elle semble également participer à la défense de l'organisme, mais l'analyse précédente est la seule où nous ayons trouvé un résultat positif pour ce viscère; on conviendra que c'est une recherche délicate étant donné le faible poids de cet organe chez le lapin.

Expériences IV, V et VI. — Dans ces trois expériences, la solution injectée est à base de séléniate de sodium et non plus de sélénite.

Le tableau suivant résume les conditions des essais et les résultats correspondants.

La quantité de sélénium retrouvée dans le foie s'annule ici lorsque l'animal survit plus longtemps à son intoxication. Le foie joue donc son rôle habituel d'organe fixateur des toxiques mais la rétention n'est pas de longue durée : que le poison soit évacué avec la bile dans l'intestin puis rejeté avec les fèces, soit par un mécanisme différent, il n'en reste plus trace dans le foie lors de l'expérience VI.

Dans cette dernière expérience, on retrouve encore tardivement le sélénium dans les poumons. Cette observation met en relief à nouveau l'importance de la désintoxication par voie gazeuse plus rapidement mise en jeu (voir expériences IV et V) dans le cas du sélénite que dans le cas du séléniate : dans l'expérience V, intoxication rapide par le séléniate de sodium chez le lapin.

	Expérience IV	Expérience V	Expérience VI
Quantité de toxique injectée (en mg de sélénium par kilo d'animal)	7,2 4 fois plus que pour expérience III	7,2 (même remarque)	9 5 fois plus que pour expérience III
Poids de l'animal...	2,575 k.	2 k.	2,250 k.
Haleine sélénieuse...		Emission observée 20 minutes après l'injection	
Durée de survie.....	2 heures	1,10 heure	7 heures
Poids et analyse des viscères	Foie 50,5 g Poumons. 15,5 Cœur ... 12 Reins..... 1,5 Rate 0 Cerveau..	0,15 mg de Se 61 g 10 5,5 1 0	1,2 mg de Se 69 g 18,6 8,7 11,7 1,5 9,6
			0 mg de Se 0,05 0 0,15 0 0

En effet, l'haleine sélénieuse caractéristique se manifeste 20 minutes après l'injection; dans l'expérience III, au contraire, pour une dose de sélénium (élémentaire) quatre fois moindre, le phénomène est noté après dix minutes seulement.

QUELQUES EXEMPLES D'INTOXICATION LENTE.

Les animaux en expérience sont uniquement des lapins.

Expérience VII. — Un lapin de 1,650 kg reçoit chaque jour en injection sous-cutanée (face externe de la cuisse) et par kg d'animal 1 mg de séléniate de sodium dissous dans du sérum physiologique, ce qui correspond à 0,214 mg de sélénium élémentaire.

L'animal succombe en 14 jours d'une péritonite caractéristique et l'analyse de ses viscères fournit les résultats suivants :

Viscères	Poids en grammes	Sélénium (en mg)
Foie.....	90	0,15
Poumons	11,8	0,20
Cœur	8,9	0,06
Reins	14,3	0,12
Cerveau	9,3	Traces.
Rate.....	0,6	0
Matière fécale d'une anse intestinale	45	0
Séroisits évanglante péritonéale	90	0,1

Cette intoxication, de plus longue durée que les précédentes, montre encore le rôle des organes de défense : foie, poumons, reins, mais aucune trace de poison n'apparaît, au moment de la mort, dans le contenu intestinal.

Par contre, le cœur et la sérosité sanglante recueillie dans le péritoine témoignent de la défaillance des précédents organes au cours ou à la fin de l'intoxication.

Expériences VIII à XI. — Pour des doses moitié moindres (exp. XI) et *a fortiori* pour des doses encore plus faibles (exp. X), la survie des lapins intoxiqués par le séléniate de sodium passe respectivement au delà de 77 et 120 jours. Après ce temps, les animaux ont été sacrifiés; par conséquent, les expériences n'ont pas été poursuivies.

Les durées de survie sont de même largement accrues dans le cas du sélénite qui, nous l'avons vu, présente une toxicité un peu plus grande que le séléniate.

Mais à côté de cette résistance prolongée des sujets à l'administration de doses ménagées de produits sélénisés solubles, il y a lieu de noter un point très intéressant et caractéristique: au cours de ces essais d'intoxication lente, le sélénium ne s'est accumulé dans aucun organe. Contrairement aux cas d'empoisonnement lent par l'arsenic, le sélénium ne se concentre en aucun endroit d'élection de l'organisme, on n'en retrouve plus aucune trace.

Il est dès lors tout naturel de poser la question: « Que devient le sélénium au cours de l'intoxication? »

Il a pu prendre quatre ou cinq voies d'élimination:

1° La voie urinaire; 2° la voie intestinale; 3° la voie pulmonaire; 4° la voie cutanée; 5° Les phanères.

Le tableau ci-joint montre dans quelle mesure s'opère l'élimination du sélénium par les urines: elle est négligeable. Ainsi, dans le cas de l'expérience IX où les urines sont les plus concentrées en toxique, la teneur n'atteint guère qu'un demi milligramme de sélénium par litre et pendant une expérience qui a duré 77 jours l'émission de sélénium par cette voie n'a pas dépassé quelques mm alors que l'animal en a reçu quarante.

Si l'on ramène la teneur en sélénium dans l'urine sous la forme suivante: 0,5 partie de sélénium pour $1.000 \times 1.000 = 1.000.000 = 1$ million de parties d'urine, nos résultats sont encore supérieurs à ceux de Dudley (*Am. J. Hyg.*, 1936, 23, 169) puisque cet auteur, au cours d'une étude analogue, n'a pu trouver que des quantités au plus égales à 6,9 parties de sélénium pour 100 millions de parties d'urine (soit 0,07 pour un million).

INTOXICATION LENTE PAR LE SÉLÉNITE ET LE SÉLÉNIATE DE SODIUM CHEZ LE LAPIN.

Conditions de l'intoxication	VIII 0,25 mg Sélénite de sodium (0,114 Se) par kilo d'animal chaque jour	IX 0,5 mg Sélénite de sodium (0,228 Se) par kilo d'animal chaque jour	X 0,25 mg Séléniate de sodium (0,114 Se) par kilo d'animal chaque jour	XI 0,5 mg Sélénite de sodium (0,228 Se) par kilo d'animal chaque jour
Poids de l'animal:				
Au départ.....	1.850 kg	2.300 kg	1.850 kg	1.850 kg
A l'autopsie.....	2.850 kg	2.640 kg	2.340 kg	2.540 kg
Durée de survie	> 105 jours	> 77 jours	> 120 jours	> 77 jours
Poids en g des viscères et teneur en mg en sélénium	Organes conservés quelque temps en glacière et parti- ellement deshydratés.			
Foie.....	52,7 g	52,4 g	93 g	76 g
Cœur	2,6 g	11,7 g	13 g	9 g
Poumons	3 g	12 g	19 g	11 g
Rate.....	0,7 g	0,5 g	3,5 g	2 g
Reins	5 g	16,6 g	21 g	19 g
Cerveau	2,4 g	7,2 g	11 g	7 g
Urines partiellement re- cueillies:				
Volume	2.800 cm ³	3.630 cm ³	2.900 cm ³	1.370 cm ³
Teneur en Se	0,52 mg	1,95 mg	0,93 mg	0,35 mg
Teneur en mg de Se par litre	0,18 mg	0,54 mg	0,32 mg	0,25 mg

Que pourrait-on dire de l'élimination par les fèces? A l'issue de l'expérience VII, nous avons vu que l'analyse des matières fécales d'une anse intestinale — soit environ 40 g — ne révélait la présence d'aucune trace de sélénium. Il est donc probable que cette voie d'excrétion, si elle est empruntée, joue pour une part encore moins grande que la voie urinaire.

Il nous reste à examiner la voie pulmonaire, la voie cutanée et les phanères.

Nous n'avons jamais observé que la peau de nos animaux présentait une odeur spéciale dont l'origine pourrait être impurée, en l'occurrence, à la présence du

sélénium dans la sueur. Jusqu'à plus ample informé, l'élimination par voie cutanée peut donc être supposée nulle en pratique.

L'analyse des phanères (les poils en particulier) aurait été particulièrement riche de conclusions peut-être. On sait le rôle des poils dans la désintoxication arsenicale. Ces expériences malheureusement n'ont pas été réalisées jusqu'alors.

En définitive, il semble qu'il faille retenir, pour voies d'excrétion possibles du sélénium par l'organisme, les phanères d'une part, les poumons, d'autre part. Si aucun travail n'a jamais été signalé sur la répartition du sélénium dans le système pileux, il n'en est pas de même du système respiratoire et plus spécialement des poumons eux-mêmes.

Considérées sous ce dernier angle, nos recherches analytiques non seulement confirment les résultats signalés par divers auteurs américains, mais elles tendent, par l'essai d'établissement de bilan de répartition qu'elles représentent, à conférer la place prépondérante à la désintoxication par voie pulmonaire dans le mécanisme d'auto-défense de l'organisme contre le sélénium.

Ce travail fut poursuivi avec l'aide technique de M. S. Perahia, que nous tenons à remercier ici, et en application immédiate de notre récente méthode de microdosage du sélénium (voir Dolique, Giroux, Perahia et M^{lle} Roca, Communication du 5 juillet 1942 et à la Section Montpelliéraine de la Société chimique de France, et S. Perahia, « Sur le microdosage du sélénium. Applications diverses ». Thèse d'Université (pharmacie), Montpellier, 1942).

N° 5. — Sur l'oxydation de l'oxyde de carbone au moyen de catalyseurs mixtes du type « hopcalite », par R. DOLIQUE et J. GALINDO (28.4.42).

Etude expérimentale systématique des vitesses d'oxydation de CO en CO₂ dans des mélanges CO + O₂ de haute teneur en oxyde de carbone et au contact de catalyseurs ternaires à base d'oxydes de cuivre, de manganèse et de cobalt.

Représentation plane et spatiale des résultats.

Comparaison de l'efficacité des catalyseurs étudiés (hopcalites) avec celles de certains mélanges antérieurement décrits.

L'équation d'oxydation de l'oxyde de carbone :



montre que tout mélange gazeux dont la teneur en CO dépassera 36 0/0 ne pourra certainement pas être transformée intégralement en gaz carbonique.

Or, on sait que les catalyseurs d'oxydation connus sous le nom d'hopcalites sont utilisés pour prévenir l'intoxication de ce redoutable toxique dans des atmosphères qui sont loin d'atteindre une semblable teneur.

Nous avons voulu connaître le comportement de ces mêmes catalyseurs dans le cas de mélanges reproduisant, sinon le mélange théorique $2\text{CO} + \text{O}_2$, mais s'en approchant et nous avons borné notre étude au mélange formé par parties égales d'oxyde de carbone et d'oxygène.

Les détails techniques de ce travail sont décrits dans la thèse de l'un d'entre nous (1). Nous donnerons seulement ici le principe des recherches et leurs conclusions.

Principe des recherches.

L'équation ci-dessus rappelle que la disposition simultanée de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène avec formation d'anhydride carbonique s'accompagne d'une contraction de volume représentant exactement la moitié de l'oxyde de carbone disparu. La mesure de cette contraction en fonction du temps de contact peut donc servir à exprimer la vitesse du phénomène.

Cette variation de la contraction en fonction du temps peut dès lors être représentée par une courbe, dans un système d'axes de coordonnées où, par exemple, les abscisses désignent le temps (en minutes ou en heures) et les ordonnées les contractions de volume (en cm³ pour 100 cm³ d'oxyde de carbone mis en œuvre).

De toutes les vitesses qu'expriment les tangentes aux divers points de cette courbe, la plus remarquable est évidemment la vitesse au départ du phénomène.

Mais la détermination graphique d'une tangente à l'origine sur de telles courbes expérimentales manque le plus souvent de précision, d'où la nécessité, pour remédier à cet inconvénient majeur, d'envisager d'autres solutions à ce problème. En voici deux exemples :

(1) JANUARIO GALINDO, Contribution à la lutte contre l'oxyde de carbone au moyen de catalyseurs mixtes du type « hopcalite », Thèse Doct. Université (Mention Pharmacie), Montpellier, 1940, 152 p., 23.4.42 (Bibliothèque).

1° La courbe, soigneusement tracée, permet souvent de déterminer l'équation mathématique correspondante. Soit :

$$V = K_0 - K_1 t - K_2 t^2 - K_3 t^3 \dots$$

l'équation d'une telle courbe. Les paramètres $K_0, K_1, K_2, K_3, \dots$ suffisent à la détermination de V à tout instant t , et notamment à l'instant $t = 0$. L'application de ce principe, classique, nécessite néanmoins d'assez longs calculs;

2° D'une manière plus pratique, on peut convenir de désigner sous le nom de *vitesse du phénomène de contraction* nous intéressant, la valeur de cette contraction au bout d'un temps choisi comme unité. L'ordonnée représentant la contraction au temps $t = 1$ heure définira suffisamment pour nos besoins la *vitesse de catalyse* pour une hopcalite donnée, dans des conditions expérimentales nettement précisées par ailleurs.

C'est cette seconde méthode que nous avons choisie.

L'ensemble de notre travail expérimental consistera donc à mesurer les vitesses ainsi déterminées, puis à comparer entre elles ces différentes vitesses, pour le plus grand nombre possible de catalyseurs simples, ou mélangés de toutes les manières possibles, ces catalyseurs ayant été eux-mêmes préparés dans des conditions physiques et chimiques variées.

Remarques immédiates.

1° Les contractions de volume qu'il nous a été possible de mesurer pour chacune de nos hopcalites ne représentent pas seulement la contraction résultant de la simple oxydation de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique. Elles représentent, en outre, la contraction résultant éventuellement de l'adsorption du gaz carbonique lui-même par le catalyseur. Nous ne nous sommes pas imposé de faire la discrimination entre ces deux variations de volume pour la raison très simple, qu'en définitive, une hopcalite sera d'autant meilleure qu'en plus de son rôle catalytique elle permettra une élimination aussi complète que possible du gaz carbonique engendré;

2° Pour être complet, tout travail sur la comparaison des hopcalites ou la recherche de la meilleure formule d'hopcalite devrait comprendre, à côté de l'étude cinétique du phénomène (vitesse de catalyse et vitesse d'adsorption subséquente), une recherche sur la limite de ce phénomène ou, en d'autres termes, une détermination du volume maximum d'oxyde de carbone susceptible d'être oxydé par une quantité donnée de ces catalyseurs dans des conditions précises de concentration, de pression, de température, etc...

Ce côté fort important du problème de la protection individuelle par les masques à hopcalite ne nous a pas échappé, mais nous ne saurions trop renouveler notre regret de n'avoir pu, par suite des événements internationaux, qu'effleurer l'étude cinétique elle-même. Persuadés de l'égale valeur de ces deux problèmes partiels, nous souhaitons, l'ordre mondial rétabli, pouvoir un jour en continuer et en mener à bien l'étude intégrale.

Préparation des catalyseurs.

Les catalyseurs choisis sont à base de manganèse, de cuivre et de cobalt. Nous avons décrit ailleurs (1) la préparation des différents oxydes constitutifs de ces mélanges.

Les catalyseurs à base de manganèse étaient constitués presque intégralement par du bioxyde de manganèse provenant soit d'une pyrolusite naturelle ou d'un bioxyde commercial, soit d'une pyrolyse à partir du nitrate de manganèse ou du permanganate de potassium, soit encore de l'oxydation de l'hydroxyde manganoux par divers réactifs (eau oxygénée, hypobromite d'ammonium, brome).

L'oxyde de cuivre utilisé provenait d'une pyrolyse du nitrate soit à 300°, soit à 700°.

Quant à l'oxyde de cobalt, sans rien préjuger de sa véritable structure — nous l'avons noté $Ox\ CO_y$ — il fut obtenu tantôt par pyrolyse du nitrate sans dépasser la température de 180°, tantôt par déshydratation à 250° et au four électrique de l'hydroxyde $(HO)_2Co$ résultant de l'action de la potasse en solution sur le nitrate correspondant.

Expériences de catalyse.

Chaque essai de catalyse comprend trois phases.

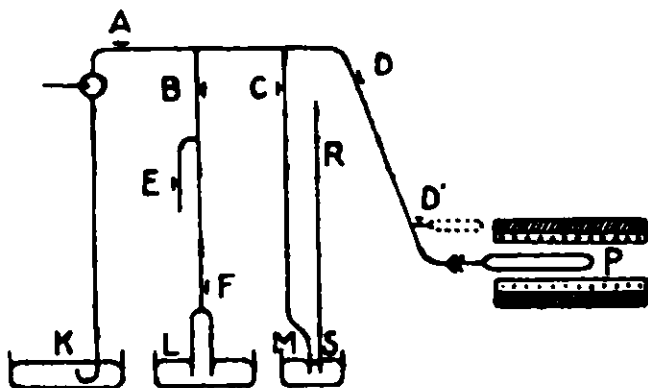
1° *Préparation du mélange catalyseur.* — Les catalyseurs préparés ci-dessus, tamisés sur tamis n° 100 (onzième nomenclature) et conservés en flacons après séchage à 120°, sont tout d'abord mélangés.

Lors de nos premiers essais de catalyse, nous nous contentions de mélanger dans les proportions voulues trois de ces catalyseurs dans une nacelle de porcelaine

préalablement desséchée par calcination au rouge et refroidie dans un dessiccateur. Nous avons éprouvé, dans ces conditions, la désagréable surprise d'observer que nos divers mélanges étaient dénués de tout pouvoir catalytique.

Nous connaissions, certes, la sensibilité particulière des hopcalites à l'humidité, mais nous ne soupçonnions pas une telle fragilité.

Nous avons alors pensé qu'un séjour dans le vide en présence d'anhydride phosphorique et à froid suffirait à déshydrater suffisamment nos poudres pour leur restituer leur aptitude à la catalyse. C'est à cet effet que nous avons adapté à notre dispositif un petit tube à anhydride phosphorique dans la position représentée en D' sur la figure ci-jointe de notre montage, d'ailleurs courant.



Malgré cette précaution, nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats. Sans doute, la voie du robinet de ce tube n'était-elle pas assez large pour permettre la diffusion de la vapeur d'eau du catalyseur vers le déshydratant dans le temps — peut-être insuffisant lui aussi — que nous nous étions imposé pour cette déshydratation (de l'ordre de cinq à six heures).

Nous n'avons résolu ce problème expérimental qu'en ajoutant à l'action du vide et de l'anhydride P_2O_5 , celle d'un chauffage à 200° au moyen du four électrique.

En résumé, le mélange des trois catalyseurs pesé dans la nacelle, puis introduit dans l'enceinte, est chauffé préalablement à toute catalyse pendant cinq heures à 200° dans le vide phosphorique. Cette opération préliminaire terminée, nous supprimons la communication entre le tube à P_2O_5 , et le reste du dispositif par fermeture du robinet D', puis nous vérifions avec soin l'égalité des niveaux dans le baromètre et dans le manomètre, cette égalité traduisant le vide pratiquement parfait dans l'appareil.

2° Mise en contact du catalyseur et des mélanges gazeux. — Le lecteur voudra bien se reporter au schéma ci-dessus et supposer que pendant les opérations précédentes nous avons profité du vide dans le dispositif pour remplir de mercure la cavité FL en forme de cloche. Dans cette cloche, nous introduisons un volume de mélange gazeux voisin de 100 cm^3 , ce mélange étant conservé sec dans un réservoir-gazomètre à huile de vaseline.

Par un jeu convenable des robinets, le gaz pénètre enfin dans l'enceinte à catalyse et la différence des niveaux de mercure en R et M mesure la pression à l'origine des temps et à la température T du moment. (Pendant toute la durée de nos essais à Montpellier, en mai 1940, la température diurne a oscillé de 22° à 24° C.)

3° Mesure des pressions gazeuses pendant la catalyse et calcul des contractions correspondantes.

a) *Mesures.* — A des intervalles de temps convenablement échelonnés, nous mesurons, avec une approximation de 1 millimètre, la dénivellation du mercure dans le manomètre par rapport au niveau du mercure dans le baromètre.

Soient $P_0, P_1, P_2, \dots P_n$ les pressions aux temps $T_0, T_1, T_2, \dots T_n$, c'est-à-dire les dénivellations ainsi mesurées.

b) *Calcul des contractions.* — Le calcul des contractions au cours de la catalyse repose sur l'hypothèse suivante aisément vérifiée :

« A température constante, les pressions (ou dénivellations) mesurées sont proportionnelles aux volumes gazeux résultant de la catalyse, ces volumes étant ramenés à la température et à la pression initiales. »

Autrement dit, si la catalyse entraîne une diminution de volume de $x\%$, sous la pression atmosphérique par exemple, la pression finale du gaz dans l'appareil subit par rapport à la pression initiale du gaz (dans ce même appareil) une diminution de $x\%$ également.

Pratiquement, durant les soixante minutes de la catalyse, la température extérieure, donc celle de l'ensemble de l'appareil, ne varie pas. Aussi la mesure de la contraction revient-elle à la mesure des variations des dénivellations.

Si P_0 est la pression (ou dénivellation) initiale et dP' la chute de pression après

une durée quelconque de fonctionnement des catalyseurs, on pourra écrire, puisque

$$P' = kV' \text{ et } dP' = k \times dV' :$$

Vitesse de catalyse = Contraction de volume ramenée à un volume initial égal à 100

$$= \frac{dV'}{V'} \times 100 = \frac{dP'}{P'} \times 100$$

Résultats numériques.

Chacun des essais a donné lieu à l'établissement d'un graphique.

Vitesse de catalyse = f (temps).

Ce graphique logiquement rectifié fournit la *variation centésimale de volume au temps $t = 60$ minutes*, donnée fondamentale que nous avons appelée conventionnellement *vitesse de catalyse* ou *vitesse d'oxydation*.

Les déterminations de vitesse peuvent se grouper sous les deux titres suivants :

a) Étude particulière de chacun des oxydes servant à la confection des catalyseurs ternaires, en vue de l'adoption de la meilleure méthode de préparation de ces composés;

b) Étude systématique de la vitesse de catalyse en fonction de la composition centésimale des mélanges ternaires, en vue de l'adoption d'une meilleure formule d'hopcalite.

A. — Etudes particulières d'oxydes.

Le tableau suivant donne la vitesse de catalyse pour chacun des trois oxydes examinés, selon son mode de préparation.

N° de l'essai	Mode de préparation	Vitesse de catalyse
Oxyde de manganèse O_2Mn.		
1	Pyrolusite naturelle (*)	0
2	Bioxyde commercial (**)	0
3	Oxydation bromique de l'hydroxyde manganeux.	4,5
4	Pyrolyse du nitrate à 350°.	1
5	— du permanganate de potassium à 350°	4,2
6	— — — à 700°	6,2
Oxyde de cuivre OCu.		
7	Pyrolyse du nitrate à 700°.	6,2
8	— — — à 300°.	5,6
Oxyde de cobalt O_2Co.		
9	Oxydation de l'hydroxyde par l'eau de brome.	6,2
10	Pyrolyse du nitrate.	3,6

(*) L'analyse de cette pyrolusite montrait la composition centésimale suivante : eau (0,51), CO_2 (0,37), P_2O_5 (0,06), SO_2 (0,16), SiO_2 (1,8), Mn total (59,39), MnO_2 (82,35), OMn (8,17), O_2Al_2 (0,10), O_2Fe_2 (2,15), OBa (0,29).

(**) Ce bioxyde commercial avait pour composition : eau (1,14), CO_2 (0,25), P_2O_5 (0,074), SO_2 (0,34), SiO_2 (4,2), Mn total (56), MnO_2 (78), OMn (8,67), O_2Al_2 (0,15), O_2Fe_2 (2,78), OBa (0,39).

B. — Étude systématique de la composition centésimale des mélanges ternaires.

Après avoir reconnu les meilleurs catalyseurs simples (constitués d'un seul composé), nous nous sommes proposé l'étude de la vitesse de catalyse en suivant, sur le diagramme triangulaire représentatif des mélanges certaines directions particulières.

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau ci-joint.

1° Mélanges à 10 0/0 d'oxyde de cuivre. — Les points figuratifs sont alignés sur la droite gh , parallèle à la base BC du triangle.

Numéro de l'essai	Composition du catalyseur			Vitesse de catalyse
	Oxydes de			
	manganèse	cuivre	cobalt	
12	30	10	10	13,2
13	20	10	20	7,8
14	10	10	20	11,7
15	60	10	30	7,5
16	50	10	40	11,6

La représentation plane de ces vitesses doit tenir compte des résultats fournis plus loin par la représentation spatiale, et réciproquement.

2° *Mélanges à 20 0/0 d'oxyde de cuivre.* — Leur étude accuse l'existence d'un mélange catalyseur à faible activité pour une teneur d'environ 58 0/0 en MnO_2 . Les points figuratifs sont alignés sur la droite 2 / à la distance 20 de la base BC.

Numéro de l'essai	Composition du catalyseur			Vitesse de catalyse
	Oxydes de			
	manganèse	cuivre	cobalt	
17	70	20	10	12,3
18	60	20	20	6,2
19	57	20	23	2,5
20	50	20	30	8,2

3° *Etude des mélanges à 10 0/0 d'oxyde de cobalt.* — Ici, les points figuratifs sont alignés sur Mn parallèlement à AB et à la distance 10 de cette base.

Numéro de l'essai	Composition du catalyseur			Vitesse de catalyse
	Oxyde de			
	manganèse	cuivre	cobalt	
21	40	50	10	13,2
22	50	40	10	12,2
23	60	30	10	5,6
24	70	20	10	7,2
25	80	10	10	6,7

4° *Etude des mélanges à rapport constant entre le manganèse et le cobalt.* — Nous avons choisi pour rapport constant entre les pourcentages d'oxyde MnO_2 et O_2Co , la valeur 5/2. Tous les points de la droite Aj répondent à cette condition (cette droite passe par $\text{MnO}_2 = 50$ 0/0 et $\text{O}_2\text{Co} = 20$ 0/0 : point M).

Voici les résultats numériques de cette étude :

Numéro de l'essai	Composition du catalyseur			Vitesse de catalyse
	Oxyde de			
	manganèse	cuivre	cobalt	
26	65	10	26	11,7
27	57	20	23	2,5
28	50	30	20	8,2
29	43	40	17	9,6
30	30	60	14	8
31	28	00	12	2,8
32	21	70	8	1,8
33	13	80	6	1,8
34	7	90	8	1,1

5° *Etude des mélanges à rapport constant entre le cuivre et le cobalt.* — Ici, le rapport $\text{OCu}/\text{O}_2\text{Co}$, est égal à 3/2 et la droite figurative des compositions des mélanges est issue du sommet B : c'est la droite Bl passant par le même point M que ci-dessus. On a bien en effet :

$$\frac{\text{OCu } 30 \text{ 0/0}}{\text{O}_2\text{Co}_2 \text{ 20 0/0}} = \frac{3}{2}$$

Le tableau suivant résume l'ensemble de nos mesures :

Numéro de l'essai	Composition du catalyseur			Vitesse de catalyse
	Oxydes de			
	manganèse	cuivre	cobalt	
86	80	6	4	14,9
86	80	12	8	12,4
87	70	18	12	14,2
88	80	24	16	8,9
(23)		80	80	8,2
39	40	36	84	6,8
40	30	48	88	1,8
41	20	48	82	8,6
42	10	54	86	2,4

Ces essais se ramènent à l'étude de l'influence d'une addition de l'un quelconque des constituants au voisinage plus ou moins immédiat d'un joint donné, le point figuré en M sur le graphique et représentant la formule d'hopcalite proposée en Amérique par Lamb, Bray et Frazer (2), à savoir :

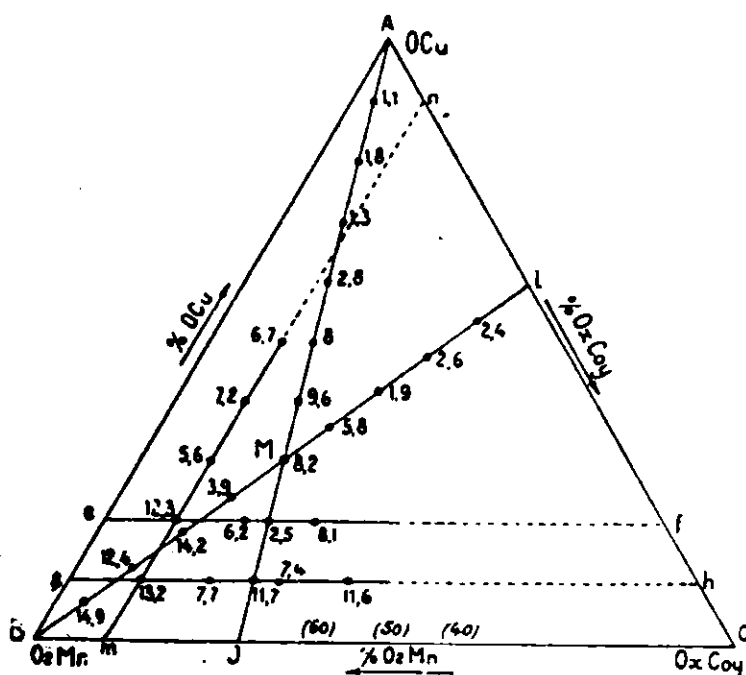
Bioxyde de manganèse.....	50 0/0
Oxyde de cuivre.....	30 0/0
Oxyde de cobalt.....	20 0/0

Les dits essais furent menés au voisinage de 25° C sur un gaz contenant environ 48 0/0 de Co.

L'étude de l'influence du manganèse et du cuivre est assez complète; le diagramme tient compte des formules très riches en MnO_2 ou en OCu (sans aller toutefois jusqu'à ces corps purs). Mais elle devrait être achevée évidemment par l'examen des catalyseurs à teneur en oxyde de cobalt supérieure à 40 0/0.

Représentations graphiques et photographiques.

Le graphique triangulaire ci-joint réunit sur divers alignements, l'ensemble des mesures de vitesse de catalyse pour les catalyseurs ternaires étudiés.



Ce graphique, trop peu suggestif, nous a permis cependant, d'une part, l'établissement d'une maquette en plâtre dont on trouvera ici une photographie et, d'autre part, le tracé d'un second diagramme faisant apparaître les courbes d'égale vitesse de catalyse de cotes respectives 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5 et 15.

Les deux modes de représentation s'appuient d'ailleurs l'une sur l'autre. En particulier, l'examen des courbes de vitesse de catalyse qui consiste théoriquement à joindre par un trait continu les points figuratifs d'égale indice n'est réalisable en pratique, d'une manière à la fois correcte et rapide, qu'en présence de la maquette.

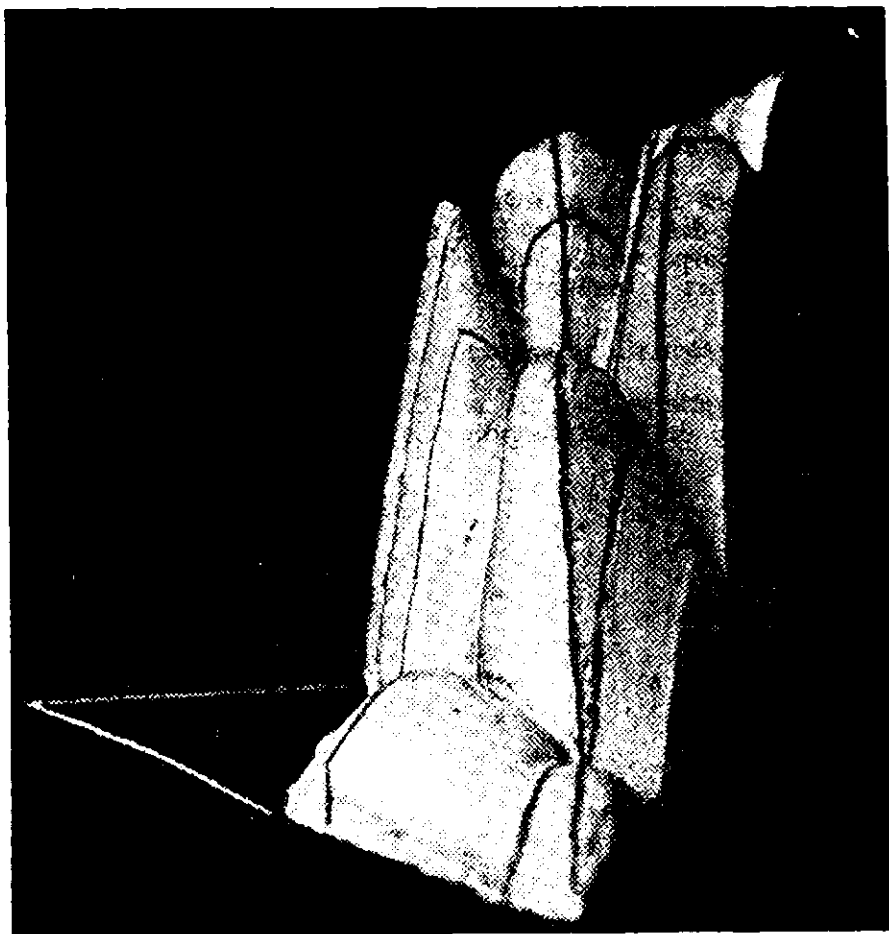
Enfin, certaines notions résultant de l'observation expérimentale viennent en aide pour l'établissement de cette figuration. On sait par exemple que l'oxyde de cuivre est dénué de tout pouvoir catalytique dans l'oxydation de CO; ce fait nous autorise à extrapoler la surface caractéristique jusqu'au point représentant l'oxyde pur OCu , à la cote zéro, c'est-à-dire dans le plan de référence lui-même.

On sait encore que l'addition de très petites quantités d'un oxyde étranger augmente le pouvoir catalytique du bioxyde de manganèse pur MnO_2 . La cote (ou l'indice) correspondant au point MnO_2 , ne sera donc pas une cote maximum.

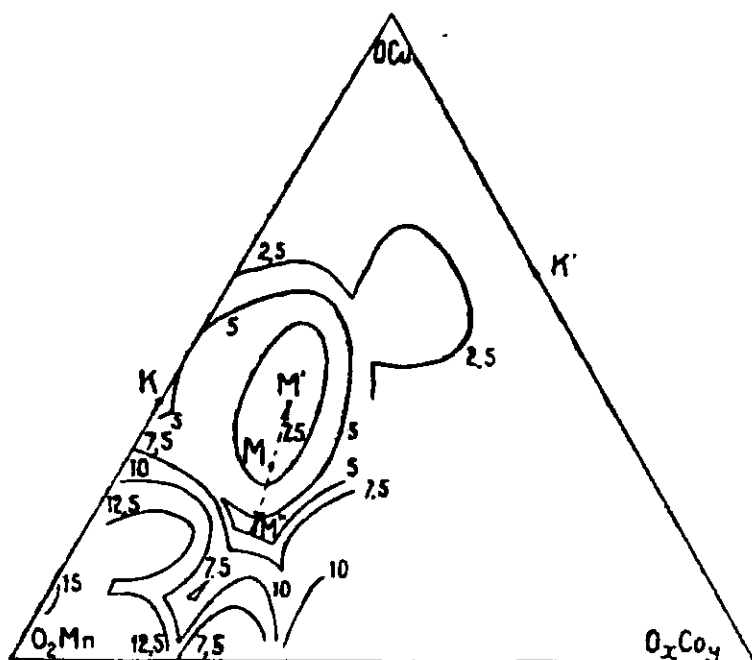
Interprétation. — La lecture attentive des courbes d'égale vitesse de catalyse et l'examen des photographies de la maquette montrent immédiatement, sur la surface reproduite, l'existence de plusieurs points à cote maximum ou minimum ou, si l'on préfère cette image, de bosses et de creux, de sommets et de trous profonds.

En avant de la photographie prise du côté de OCu , on aperçoit nettement une

de ces bosses très caractéristiques, dont le sommet possède une cote voisine de 9,5 (point figuratif M').



Surface représentative des vitesses de catalyse en fonction de la composition des catalyseurs.
(Le sommet du triangle de référence pointé vers l'observateur correspond à l'oxyde OCu . L'appareil photographique est placé dans un plan passant par ce sommet et le point j du diagramme triangulaire.)



C'est sur cette bosse que se trouve figurée la vitesse de catalyse de l'hopcalite ternaire de Lamb, Bray et Frazer qui nous a servi de point de départ. Nous avons

désigné cette hopcalite par le point M sur le diagramme des courbes d'égale vitesse de catalyse. Ce point M correspond à la vitesse 8,25.

L'hopcalite de Lamb, Bray et Frazer ne possède donc pas, dans les conditions expérimentales précises où nous nous sommes placés, une activité maximum. Il faudrait, pour lui conférer cette activité, augmenter sa teneur en OCu (de 30 à 40 0/0) sans rien changer au rapport MnO_2/OxCo , ce qui revient graphiquement à se placer sur la droite de M-OCu de M vers OCu.

Au contraire, une diminution de la teneur en OCu (de 30 à 20 0/0) ferait tomber la vitesse de catalyse au-dessous de 5 en amenant le point figuratif en M dans une gorge de la surface caractéristique.

On sait, d'après un travail de Merrill et Scalione (3) publié en 1921 et résumant les travaux des Services chimiques de guerre américains, que les plus actifs des hopcalites seraient :

1° L'hopcallte I, dont voici la formule :

Bioxyde de manganèse.....	O_2Mn	50 0/0
Oxyde de cuivre.....	OCu	30 0/0
Oxyde de cobalt.....	O_2Co	15 0/0
Oxyde d'argent.....	OAg	5 0/0

2° Un mélange simplement binaire contenant :

Bioxyde de manganèse.....	O_2Mn	60 0/0
Oxyde de cuivre.....	OCu	40 0/0
(ou carbonate basique de cuivre).		

Deux autres savants américains, Almquist et Bray (4) reconnaissent également l'efficacité de ce dernier mélange.

On a aussi proposé (Pick) le mélange de 60 0/0 d'oxyde de cuivre avec 40 0/0 d'oxyde de cobalt, et le mélange ternaire

Bioxyde de manganèse.....	0,5
Oxyde d'argent.....	1
Oxyde de cobalt.....	1

ce dernier mélange permettant de résister plus d'une heure à de l'air sec contenant 1 0/0 de CO.

D'après les résultats précédents, l'hopcalite de Merrill et Scalione et celle de Pick ne paraissent pas non plus — dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés — répondre aux prévisions satisfaisantes de leurs inventeurs. La première (60 0/0 MnO_2 ; 40 0/0 OCu) est une hopcalite binaire symbolisée en K sur notre figure; sa vitesse de catalyse est inférieure à 5. La seconde, également binaire (60 0/0 OCu; 40 0/0 oxyde de cobalt) est placée en K', sa vitesse de catalyse, tirée par extrapolation (MnO_2 0/0 = 0) est égale à 1,5 seulement.

Des mélanges ternaires bien préférables aux précédents sont mis en évidence au voisinage immédiat du sommet MnO_2 . Ils ne paraissent pas avoir été recherchés dans la pratique, mais avant de conclure définitivement à leur supériorité, il faudrait les expérimenter vis-à-vis de mélanges beaucoup moins riches en oxyde de carbone, étudier leur empoisonnement par le gaz carbonique formé, leur susceptibilité à l'humidité, leur situation, etc..., en un mot les essayer dans des limites d'utilisation beaucoup moins étroites que celles où nous nous sommes placés.

Cette question mise à part, ne conviendrait-il pas également de rechercher la raison de l'existence de maxima et de minima si nettement accusés sur la surface représentative des vitesses de catalyse?

Ne pourrait-on pas invoquer l'existence de combinaisons du gaz carbonique avec un ou deux des oxydes catalyseurs, sous la forme par exemple de carbonates ou de bicarbonates métalliques doubles plus ou moins stables, la stabilité de telles combinaisons admettant pour corollaire la disparition partielle de l'activité catalytique des oxydes ainsi salifiés.

Le caractère acide du bioxyde de manganèse MnO_2 , s'opposant en principe à sa combinaison avec l'anhydride carbonique, on aurait là, d'après cette même hypothèse, une explication des valeurs relativement élevées de la vitesse de catalyse au voisinage du sommet MnO_2 , dans le triangle de référence.

Une autre explication tenant compte de la toute récente théorie des couples catalytiques, selon Gay et Lautié, serait peut être applicable elle aussi à l'oxydation par les hopcalites.

Mais ce sont là, jusqu'alors, d'intéressantes hypothèses de travail dont il faut souhaiter à leurs auteurs une heureuse fécondité.

En résumé, dans le cas envisagé des mélanges à haute teneur en oxyde de carbone et dans les conditions expérimentales précisées par ailleurs :

(3) MERRILL et SCALIONE, J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, 1982-2000. — (4) BRAY, J. Amer. Chem. Soc., 1923, 45, 2305-2322.

1° L'hopcalite ternaire de Lamb, Bray et Frazer n'est pas celle qui permet la plus grande vitesse de catalyse d'oxydation;

2° L'hopcalite bioaire de Merrill et Scalione à base de cuivre et de manganèse, signalée à nouveau par Almquist et Bray, ainsi que l'hopcalite binaire de Pick, à base de cobalt et de cuivre, sont douées l'une et l'autre d'une activité catalytique encore moindre que la précédente;

3° Les meilleures hopcalites imaginables à cet effet sont caractérisées par une teneur très élevée en bioxyde de manganèse sans que toutefois cette teneur atteigne la valeur 100 0/0 correspondant à l'oxyde MnO , lui-même;

4° Les circonstances ne nous ayant pas permis de prospecter le domaine des hopcalites riches en oxyde de cobalt, il nous est impossible d'affirmer la faible valeur de leur pouvoir catalytique, mais l'examen de la maquette de la surface de catalyse — ou à défaut, celui de ses photographies — nous incite à penser que les hopcalites les plus défectueuses sont les plus riches en oxyde de cuivre OCu et non pas les plus riches en oxyde de cobalt;

5° La surface représentative des vitesses de catalyse en fonction de la composition des mélanges (figurée elle-même sur le diagramme triangulaire de Roozeboom) n'est pas un plan; la pente en chacun de ses points ne varie même pas d'une manière uniforme et continue. Elle offre au contraire des bosses et des trous, des sommets et des creux dans lesquels évidemment, par adoption malencontreuse d'une formule quelconque d'hopcalite, il importe de ne pas venir tomber;

6° Les points culminants de bosses correspondent à des mélanges ternaires possédant par rapport aux mélanges immédiatement voisins, *mais à ces mélanges seulement*, une activité catalytique maximum. C'est sur une de ces bosses, visible sur la photographie, que se trouve l'hopcalite de Lamb, Bray et Frazer;

7° Les creux au contraire figurent, pour une composition correspondante, une chute importante du pouvoir catalytique dont il serait très intéressant de connaître la raison.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier.
Laboratoire de chimie minérale.)

N° 6. — Étude sur quelques zéolithes naturelles et synthétiques. I. Déterminations préliminaires : essais physiques et analyses chimiques ; par R. DOLIQUE et L. MACABET (28.4.42).

En vue de la comparaison du pouvoir d'échange $Na \rightleftharpoons Ca$ de quelques zéolithes naturelles et synthétiques, les auteurs procèdent d'une part à l'analyse chimique de leurs matériaux d'étude et d'autre part à une série de déterminations physiques comprenant l'analyse granulométrique, la mesure de la densité (apparente et vraie), la résistance à l'écrasement, la vitesse et la limite de déshydratation, l'appréciation de la porosité.

Ces diverses caractéristiques physico-chimiques peuvent servir à autant de classements des produits étudiés, classements qu'il est intéressant de rapprocher les uns des autres.

On sait que le curieux phénomène de l'échange de base confère aux zéolithes un caractère physico-chimique très spécial que les ouvrages classiques de minéralogie soulignent un peu trop rapidement, quand ils le mentionnent.

Cette possibilité d'échanger tel de leurs cations contre tel autre, amené à leur contact par le truchement de solutions salines, constitue la principale application des zéolithes et justifie la recherche de produits synthétiques possédant cette propriété au plus haut degré.

La pharmacie pratique, à quelque échelle qu'on la considère, de l'officine à l'usine, réclame assez souvent des eaux décalcifiées pour s'intéresser à la question présente. C'est à ce stade de nos réflexions que nous avons noté, non sans étonnement, que les échanges de bases s'étaient surtout prêtés jusqu'alors à des expériences statiques et fort peu, au contraire, à des essais dynamiques. Il semble cependant, lorsqu'il s'agit de phénomènes évoluant au cours du temps, que la vitesse des réactions mérite un intérêt au moins égal à celui de leur limite.

A défaut de cette documentation, la partie expérimentale de notre travail répondra aux questions précises suivantes qui représentent, en définitive, les thèmes de nos recherches :

a) Imaginer les techniques permettant l'étude de l'échange de cations par les zéolithes artificielles en fonction du temps et de leurs principales caractéristiques physico-chimiques;

b) Appliquer ces techniques à l'examen des zéolithes de synthèse actuellement en vente sur le marché français.

Au cours de cette étude, nous essaierons de vérifier s'il est exact, comme on l'a prétendu, que le phénomène d'échange de bases peut être rapporté, en fait, aux résultats de l'analyse chimique ou à ceux de certains essais dynamiques, par exemple.

Nous voulons espérer que nos conclusions combleront une lacune dans cette branche de la chimie appliquée car, à notre connaissance tout au moins, les fabricants de zéolithes synthétiques ou les revendeurs de ces mêmes produits, d'origine étrangère bien souvent, n'ont jamais donné aucun procédé standard permettant leur comparaison.

Dans la thèse de l'un d'entre nous (1), le lecteur trouverait si besoin l'état actuel de nos connaissances sur les zéolithes naturelles et synthétiques accompagné de la bibliographie et des compléments techniques non indiqués dans ce *Bulletin*.

Notre étude a porté sur onze échantillons de zéolithes en vente sur le marché français au début de la guerre. Parmi eux figurent huit produits synthétiques. Pour chacun de ces produits, nous avons d'abord procédé à deux séries de déterminations :

1° Des déterminations physiques, comprenant l'analyse granulométrique, la mesure de la densité (apparente et vraie), de la résistance à l'écrasement, de la vitesse et de la limite de deshydratation, enfin l'appréciation de la porosité.

2° Des déterminations chimiques en vue de l'établissement des compositions centésimales et moléculaires de nos matériaux d'étude.

Le caractère colloïdal de ces matériaux et des précipités qui se forment au cours de leur analyse chimique constitue la source principale des erreurs qui peuvent apparaître lors des déterminations précédentes. Nous nous sommes gardés le plus soigneusement possible contre ces erreurs et quelques autres en suivant scrupuleusement certains modes opératoires décrits dans la thèse citée (1).

Après avoir établi, d'après chacune des caractéristiques physico-chimiques ainsi étudiées autant d'ordres de classement de nos zéolithes, nous avons comparé ces différents classements en vue de relier d'une part les déterminations physiques entre elles, et d'autre part, ces mêmes résultats avec les données analytiques.

A ce moment seulement, nous avons étudié deux techniques d'examen pratique des zéolithes au point de vue de leurs aptitudes à l'échange d'ions et principalement à l'échange sodium $\rightleftharpoons$ calcium.

Le présent mémoire est consacré aux déterminations préliminaires indispensables pour la suite du travail. Il résume les essais physiques et les analyses des « permunités » examinées.

I. DÉTERMINATIONS PHYSIQUES.

§ 1. Analyse granulométrique.

Les usines de produits chimiques livrent généralement les zéolithes non calibrées. Les plus gros grains sont retenus par le tamis n° 15, les plus petits passant sous le tamis n° 100 (nous avons conservé la vieille désignation du Codex de 1884 pour nous conformer aux usages des fabricants).

Le tableau I ci-joint donne un aperçu de ces calibres pour les zéolithes examinées.

TABLEAU I.

Répartition de 100 g de zéolithes sur différents tamis.

Calibres	Numéros des zéolithes										
	1 N	2 S	3 S	4 S	5 S	6 S	7 N	8 S	9 N	10 S	11 S
10-15	0	14,1	0	13,8	0	calibré à la réception 10-25 et 25-40	0	16,2	0	0	0
15-25	2,80	53,8	32,5	27,6	62		2,2	56,2	0	0	0
25-40	34,52	31,1	53,1	34,8	35,5		39,4	27,5	0	36,3	0
40-60	50,92	1,0	10,6	20,8	2,5		47,8	0,2	44,3	55,7	10,2
60-80	11,03	0	3,7	1,2	0		10,5	0	46,8	6,2	45,5
80-100	0,72	0	0	1,7	0		0	0	8,8	1,7	31,1
100-140	0	0	0	0	0		0	0	0	0	13,2

Les désignations N et S signifient : « naturelle », « synthétique ».

L'indication de calibre 40-60 signifie que le produit retenu sur le tamis 60 passe à travers du tamis 40.

Le simple examen de ce tableau montre qu'il est indispensable de procéder au tamisage préalable des différents échantillons et d'opérer toujours sur des grains de même grosseur si l'on veut comparer leur pouvoir d'échange dans des conditions initiales uniformes.

§ 2. — *Densité.*

La détermination de la densité par la méthode classique sans l'aide du vide fournit une valeur apparente de cette densité. Nous l'appellerons Δ_a .

La méthode de Damiens (2) conduit à une valeur de la densité vraie Δ_v .

Les différentes valeurs de Δ_v et Δ_a pour les neuf zéolithes étudiées sont rassemblées dans le tableau II suivant, auquel nous avons joint :

1° Le poids du litre (ou du dm³) en kg, déterminé simplement par pesée directe d'un volume donné de zéolithe introduit sans tassement dans une éprouvette graduée.

2° le rapport $\frac{\Delta_v}{\Delta_a}$ des densités vraies et apparentes.

TABLEAU II.

Densités des zéolithes commerciales.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8	N° 9
Densité vraie Δ_v	3,01	2,31	2,23	2,41	2,31	2,46	2,79	2,38	2,14
Densité apparente Δ_a . . .	2,20	1,99	1,83	1,76	1,83	1,54	2,20	1,87	1,59
Poids du litre en kg Δ_l . .	1,19	0,59	0,79	0,53	0,82	0,67	1,38	0,74	0,52
Rapport $\frac{\Delta_v}{\Delta_a}$	1,33	1,87	1,22	1,37	1,39	1,59	1,23	1,52	1,42
Rapport $\frac{\Delta_l}{\Delta_a}$	2,53	3,92	2,83	4,55	2,82	3,68	1,95	3,22	4,12

Déjà, l'examen des rapports Δ_v/Δ_a montre que les densités vraies sont supérieures de 22 à 59 0/0 aux densités apparentes. Ces écarts sont encore plus importants (Δ_v/Δ_a) si nous considérons le poids du litre de zéolithe car, aux erreurs dues à l'hydratation du produit et à l'emprisonnement de bulles d'air à l'intérieur du grain, viennent s'en ajouter d'autres qui sont dues aux espaces compris entre ces grains et ces espaces dépendent eux-mêmes du calibre et du tassement du produit. Pourtant certains industriels ont l'habitude d'indiquer de cette façon la densité de leurs produits; c'est une opération rapide mais qui, à notre avis, ne présente pas grand intérêt.

Le tableau II permet enfin d'établir trois classements en fonction des arguments Δ_v , Δ_l , Δ_a .

TABLEAU III.

Classement des zéolithes commerciales d'après leurs différentes densités (par ordre de densités croissantes).

D'après la densité vraie Δ_v	11	3	2	6	19	4	6	9	1
D'après la densité apparente Δ_a . . .	11	6	10	2	4	3	5	9	1
D'après le poids du litre	11	4	2	6	10	3	5	1	9

Ces classements ne sont pas constants, donc :

La densité apparente ne varie pas nécessairement dans le même sens que la densité vraie ni, a fortiori, le poids du litre de zéolithe.

§ 3. — *Résistance à l'écrasement.*

Certains auteurs (3) font allusion à la relation qui existerait entre les propriétés des zéolithes et leur dureté. Comme il était malaisé d'apprécier cette dureté par la méthode usuelle de comparaison à l'échelle de Mohs, nous avons adopté un procédé spécial.

Ce procédé, empirique, ne permet pas d'exprimer des résultats absolus, mais il donne une idée de la dureté des zéolithes lorsqu'on compare les divers échantillons entre eux et ces résultats sont suffisamment reproductibles pour permettre un classement valable.

Ce procédé consiste à soumettre un poids connu de matière à une série d'écrasements sous le choc d'un mouton donné, puis à calculer le rendement de cette pulvérisation par la méthode de l'un d'entre nous (4).

(2) DAMIENS, *Recherches sur le tellure et ses dérivés halogénés*. Thèse Doct. Sc. phys., Paris, 1922.

(3) P. CARRÉ, *Précis de technologie et de chimie industrielle*, tome I, p. 30. Baillières, édit., Paris, 4^e édition, 1938. — (4) R. DOLIQUE, *Sur l'expression numérique du rendement des pulvérisations*. Chim. et Ind., 1936, 36, n° 4, 696-700.

Ce rendement s'exprime par la relation.

$$\rho = \frac{p_1 n_1 + p_2 n_2 + \dots + p_m n_m}{PN.}$$

dans laquelle P désigne le poids initial de matière passant au tamis N et retenu sur le tamis suivant, p_1, p_2, p_m , les poids de poudre passant aux tamis n_1, n_2, n_m .

Un tableau complet figure dans le travail cité (1). Nous en extrayons les valeurs suivantes :

Numéros des zéolithes.....	1	2	3	4	5	6	10
Rendement ρ	1,46	1,92	1,83	1,98	1,74	1,77	2,35
Densité relative en supposant que la zéolithe la plus dure (n° 1) ait une dureté de 100.....	100	76	80	74	84	82,5	62

Quoique empirique, cette méthode présente une assez grande sensibilité puisque quatre expériences effectuées sur l'échantillon n° 2 nous ont donné des résultats comparables avec une précision moyenne de 4 0/0 comme il ressort du second tableau IV.

TABLEAU IV.

Calcul des rendements de pulvérisation de la zéolithe n° 2.

	Expér. I		Expér. II		Expér. III		Expér. IV	
	0/0	pn	0/0	pn	0/0	pn	0/0	pn
25-40.....	49,7	1240	49,5	1238	52,4	1310	47,7	1190
40-60.....	16,1	644	19,4	596	15,2	668	15	600
60-80.....	9,5	570	11,3	678	11,0	660	11,8	708
80-100.....	6,0	480	6,45	516	5,9	472	5,8	464
passé à 100...	18,8	1880	17,5	1750	15,5	1550	19,5	1950
Rendement...	$\rho = 1,92$		$\rho = 1,91$		$\rho = 1,84$		$\rho = 1,96$	
Dureté relative d'après le N° 1.	76		76,5		79,5		74,5	

De ces constatations, nous pourrions déduire que les zéolithes n° 2, 3, 4, 5, 6 ont une dureté très voisine. La zéolithe n° 1 au contraire est plus dure et le n° 10 particulièrement friable.

L'ordre de classement par dureté croissante est le suivant :

10 4 2 3 6 5 1

Il ne se superpose pas à celui des densités croissantes que nous rappelons ici (à l'exception des numéros 9 et 11 non étudiés pour leur dureté) :

3 2 5 10 4 6 1

Donc, une zéolithe et en particulier une zéolithe synthétique, n'est pas nécessairement dure lorsqu'elle est dense et inversement.

§ 4. — Déshydratation.

Nous avons étudié successivement la perte totale au rouge (1.000°), la perte à l'étuve à 100° et la perte au vide sulfurique.

La perte totale après chauffage à 1.000° pendant une heure (perte n 0/0 de produit brut) (voir tableau VII, référence [1]) montre que les zéolithes naturelles sont moins riches en eau d'hydratation (14 à 18 0/0) que les zéolithes artificielles (21 à 47 0/0).

Il est évident que si, du point de vue chimique, les données numériques en question ne sont pas très expressives, il n'en est plus de même lorsqu'on les envisage du point de vue industriel ou commercial.

Si nous prenons la zéolithe n° 3 par exemple, à 47 0/0 de perte au rouge, nous risquons fort, même en la payant meilleur marché, d'acheter de l'eau à un prix quelque peu élevé...

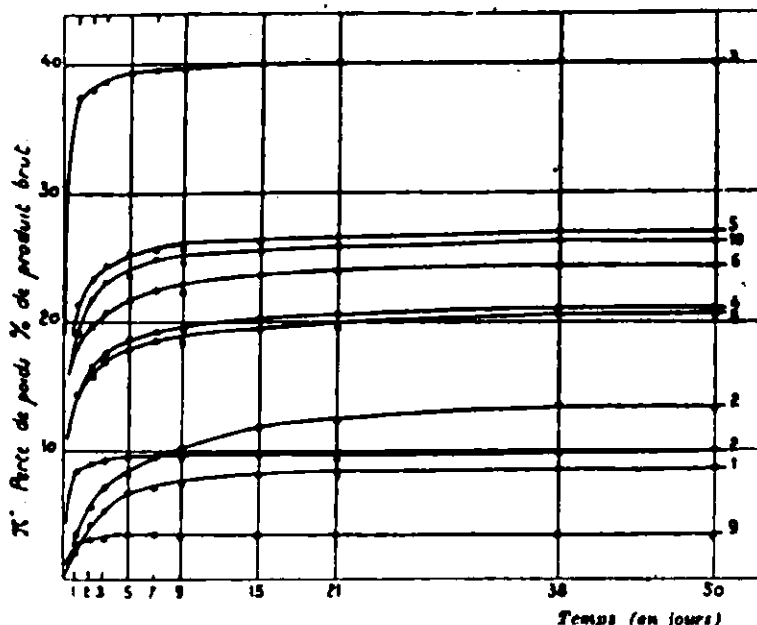
De même, lorsque nous étudierons le pouvoir échangeur des zéolithes, nous devons tenir compte de cet état d'hydratation. Une zéolithe semblera n'avoir aucune valeur parce qu'un kilo de ce produit par exemple fixera beaucoup moins de calcium que le même poids d'un autre produit brut. En réalité ces zéolithes seront comparables.

C'est pour ces raisons que nous avons déduit le poids total d'eau dans les expériences d'échanges de bases en opérant chaque fois sur un poids de produit correspondant à 1 g de zéolithe calcinée.

La détermination de la perte à l'étuve à 100° nous a fourni des échantillons sur lesquels nous avons étudié ensuite la vitesse de réhydratation (voir plus loin).

La mesure de la perte au vide sulfurique est une opération fort longue puisque dans les conditions où nous l'avons effectuée, elle a duré une cinquantaine de jours avant d'être terminée. Le graphique 1 représente la perte en eau en fonction du temps pendant les cinquante jours de l'expérience.

GRAPHIQUE 1. — Perte au vide sulfurique.



Graphique 1. — Perte au vide sulfurique.

Le graphique de déshydratation fournit, pour chaque zéolithe, deux valeurs particulièrement intéressantes :

1° La *vitesse de déshydratation* que nous désignerons, conventionnellement, comme la perte d'eau 0/0 après un jour de dessiccation.

2° Le *taux de déshydratation* atteint au cinquantième jour d'une manière asymptotique.

L'examen de ce graphique montre que :

Pour les zéolithes examinées, neuf fois sur dix, la vitesse de déshydratation est d'autant plus élevée que le taux de déshydratation limite est lui-même élevé.

La zéolithe aberrante est constituée par l'échantillon n° 2 dont la courbe coupe celle du n° 7. Son caractère particulier va ressortir également de la comparaison suivante dont la conclusion mérite aussi quelque intérêt.

Classons les zéolithes par ordre de densités *vraies* croissantes Δ_1 (abstraction faite des n° 8 et 11 dont la déshydratation n'a pas été suivie et du n° 7 de densité non déterminée).

Classons ces mêmes zéolithes par ordre de vitesse de déshydratation décroissante.

Voici, rapprochés, les résultats de ce double classement :

TABEAU V.

Confrontation des densités vraies Δ_1 et des vitesses de déshydratation π'

Valeurs de Δ_1		2,23	2,31	2,31	2,38	2,41	2,46	2,70	3,01
Classement d'après	Densité vraie Δ_1	2	3	5	10	4	6	9	1
	Vitesse de déshydratation π'	3	5	10	6	4	2	9	1
Valeurs de π' après 1 jour		37,20/0	21,5	18,7	18,6	15,6	3,2	2,7	2,2

Si l'on met à part la zéolithe n° 2 et si l'on considère sans importance l'inversion des numéros 6 et 4 de densités et de vitesses d'hydratation très voisines, nous pouvons énoncer cette seconde conclusion :

D'une manière générale, pour les zéolithes examinées, la vitesse de déshydratation varie au sens inverse de la densité vraie.

Nous arriverions à une même conclusion en prenant pour définition de la vitesse de déshydratation, non plus le pourcentage de perte d'eau après un jour, mais la durée de demi-déshydratation tenant compte ainsi de l'allure exponentielle du phénomène.

§ 5. — Réhydratation.

L'allure de ce phénomène est déterminée en plaçant les pèse-filtres qui ont servi à mesurer la perte à 100° dans des enceintes contenant de l'acide sulfurique à 33 0/0, de densité 1,245. On réalise ainsi une atmosphère humide possédant à la température de 20° une tension de vapeur d'eau de 12,3 mm que l'on maintient pratiquement constante en renouvelant fréquemment la provision d'acide et en opérant sur de petites quantités de zéolithes. Les résultats de ces mesures figurent ailleurs (1), mais si nous rapprochons les unes des autres les vitesses de déshydratation et de réhydratation définies chacune par l'importance des variations notées après une journée, les deux classements ressortent ainsi :

Vitesses croissantes de déshydratation N° 1, 2, 4, 6, 10, 5, 3

Vitesses croissantes de réhydratation N° 5, 1, 2, 4, 3, 6, 10

Nous apercevons ici deux zéolithes, les n° 5 et 3, non concordantes et nous observerions de même leur caractère aberrant si nous rangions (avec un résultat légèrement différent du précédent) nos zéolithes d'après les vitesses de demi-déshydratation et de demi-réhydratation.

D'où l'on peut conclure :

Le plus souvent, mais non toujours, à une grande (ou petite) vitesse de déshydratation correspond une grande (ou petite) vitesse de réhydratation.

§ 6. — Porosité.

Cette détermination nécessite l'adoption d'un protocole opératoire sinon parfait du moins nettement précisé et l'emploi de certaines notations.

On pèse un poids p (de 3 à 5 g) de produit commercial, calibre 25-40, dont on a, au préalable, déterminé la perte au rouge.

On place ce produit dans un verre à pied contenant de l'eau et on laisse en contact 24 heures afin que l'imbibition soit complète. On agite de temps en temps à l'aide d'un agitateur de verre pour chasser les bulles d'air retenues à la surface des grains de zéolithe, puis on entraîne le produit dans un filtre en verre fritté à pores très larges et on élimine le liquide surnageant en s'aidant de la trompe à eau. La durée de cet essorage est d'une minute exactement.

On reprend le creuset filtrant, on l'essuie extérieurement à l'aide d'un papier filtre propre, puis on le pèse. Soit p_1 son poids total.

On jette la zéolithe, on secoue énergiquement le creuset pour en éliminer les derniers grains qu'il retient, puis, sans essayer l'intérieur, on le pèse à nouveau. Soit p_2 ce nouveau poids (*).

Le poids de zéolithe mouillée p' est déterminé par la différence $p' = p_1 - p_2$.

On ramène ces résultats à 100 g de produit calciné par la formule suivante où P désigne le poids de zéolithe brute correspondant à 100 g de produit calciné :

$$H = \frac{p'}{p} P - 100$$

Cette valeur H représente l'hydratation totale d'une zéolithe après l'expérience d'imbibition. Elle est égale à la somme des deux quantités suivantes :

1° La quantité d'eau qu'il faudrait restituer à 100 g de matière calcinée au rouge pour la retransformer en matière brute initiale. Cette quantité n'est autre que la perte au rouge exprimée par les valeurs $(P - 100)$;

2° La quantité d'eau fixée sur ces P g de matière brute par suite de l'imbibition, à la manière d'une éponge du fait de la porosité. Appelons « porosité » cette quantité.

Nous avons :

Hydratation totale $H =$ Perte au rouge $(P - 100) +$ Porosité d'où

$$\text{Porosité} = H - P + 100$$

Les résultats consignés dans le tableau VI ci-après.

(*) la tare du creuset après chaque pesée de zéolithe, et le papier filtre soit identique à chaque opération.

TABLEAU VI.

Porosité des zéolithes.

N° de la séanthe	Poids de produit brut correspondant à 100 gr. de produit calciné P (valeurs tirées du tableau VII)	Prise d'essai p	Prise d'essai après imbibition p'	Hydratation totale pour 100 gr. de produit calciné H	Porosité H—P + 100
1	116,4	8,076	8,784	25,7	8,5
2	120,5	3,472	4,073	77,4	47,6
3	121	4,791	5,244	106,2	17,2
4	149,2	4,016	5,874	100	60,8
5	150,7	4,667	5,467	70,6	18,6
6	152,5	4,109	5,724	100	68,6
10	150,9	4,247	6,025	114,3	66,4

Avant de tirer aucune conclusion de l'examen de ces résultats, voyons la sensibilité de la méthode sur la zéolithe n° 2, par exemple :

	Prise d'essai p	Prise d'essai après imbibition p'	Hydratation totale pour 100 gr. de produit calciné H	Porosité H—P + 100
Expér. n° 1...	3,751	5,208	80	50,5
— 2...	3,472	4,073	77,4	47,6
— 3...	3,555	4,825	70,1	46,6
— 4...	3,578	5,807	73,5	44

La valeur moyenne de la porosité pour l'échantillon n° 2 s'établit ainsi à 47,25 et l'écart extrême à cette moyenne est de 3,25. Les résultats ne sont donc pas reproductibles avec une précision supérieure à ± 7 0/0. Un tel écart, satisfaisant dans une mesure de ce genre, nous autorise à conserver l'ordre de classement de nos zéolithes par porosités croissantes, par exemple.

Les zéolithes étudiées se classent dans l'ordre suivant :

Porosités croissantes..... 1 3 5 2 4 6 10

Pour l'instant, une première question peut être posée, à savoir : « La porosité varie-t-elle comme la densité ou comme la dureté et dans quel sens ? » On a vu en effet (§ 3) qu'une zéolithe n'était pas nécessairement dense et dure à la fois. Par conséquent, s'il existe une relation entre la porosité et l'une de ces deux autres propriétés, densité et dureté, nous devons nous attendre, *a priori*, à une discordance avec l'autre.

Il suffit pour cela de rapprocher les trois classements :

Ordre de densités décroissantes.....	1	6	4	10	5	2	3
Ordre de duretés décroissantes.....	1	5	6	3	2	4	10
Ordre de porosités croissantes.....	1	3	5	2	4	6	10

pour observer que l'ordre des porosités est plus voisin de celui des duretés. On passe en effet du premier classement (par densités) au troisième (par porosités) au moyen de douze permutations au sens mathématique du mot; il en faut quatre seulement pour passer du second (par dureté) au troisième.

D'où l'on peut conclure :

D'une manière approximative seulement, les porosités des zéolithes varient en sens inverse de leurs duretés.

Les résultats obtenus dans les précédents chapitres sont loin d'être parfaits. Les valeurs que nous mentionnons dans les différents tableaux qui précèdent doivent être considérés par groupes et non d'une façon absolue.

Nous voyons par exemple que la zéolithe n° 1 se classe à part ainsi que les n° 10 et 5.

Les produits 2, 3, 4, 6, sont au contraire très voisins aux erreurs d'expériences près.

Ces classifications se retrouvent dans les expériences de décalcification et de régénération par les deux méthodes employées.

Il était bon de ne pas attacher plus d'importance qu'il ne fallait à des résultats fournis par des appareils aussi peu perfectionnés.

II. — ANALYSES CHIMIQUES.

Les résultats de nos analyses peuvent être groupés dans deux tableaux donnant l'un (tableau VII) les porportions centésimales de constituants dans les produits bruts, c'est-à-dire humides, l'autre (tableau VIII) les porportions moléculaires ramenées à une molécule d'alumine anhydre O_2Al_2 .

TABEAU VII.

Proportions centésimales des produits bruts.

Numéros.	1	9	3	4	9	8	7	8	9	10	11
SiO ₂	48	29,5	29,8	22,3	48	35,1	26,7	37,4	42,7	68	42,8
O ₂ Al ₂	8,8	22,4	12,7	18,4	21,8	9,1	7,9	17,5	11,8	8,8	14,95
O ₂ Fe ₂	24,6	2,2					22,5		20,9		traces
OCa....				2			traces	1,4			4,18
ONa....	11,4	10,2	15,6	11,4	10,9	20,2	12,6	12,8	20,9	11	8,18
OH ₂	15,9	22,8	22,4	20,9	25,9	23,1	16,3	30,9	8,8	22,6	20,7
	100,7	100,8	100,8	100,8	100,8	100,6	100,9	100,8	100,9	100,8	100,38

TABEAU VIII.

Proportions moléculaires ramenées à 1 molécule de O_2Al_2 .

Numéros..	1	2	3	4	8	8	7	8	8	10	11
SiO ₂	2,8	2,20	4,82	2,18	2,33	2,81	2,25	2,28	2,34	12,8	6,1
O ₂ (Al ₂ Fe ₂)..	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
O(Na,Ca)..	9,77	1,02	2,44	1,6	0,82	4,8	1,9	1,82	0,74	8,0	1

On sait que la formule type des zéolites est $n\text{SiO}_2, O_2\text{Al}_2, \text{ONa}, x\text{OH}_2$, le fer pouvant se substituer par isomorphisme à l'aluminium et le calcium au sodium par « permutation ». Les zéolites 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9 et 11 paraissent répondre approximativement à cette formule en relation avec les idées de Wyart (5) (6) et la thèse de Tschermak (7).

La formule de ces produits serait :

$3\text{SiO}_2, O_2(\text{Al}, \text{Fe}), O(\text{Na}, \text{Ca})$ pour les sept premiers et $6\text{SiO}_2, O_2(\text{Al}, \text{Fe}), O(\text{Na}, \text{Ca})$ pour le n° 11.

Le rapport $\frac{O_2(\text{Al}_2\text{Fe}_2)}{O(\text{Na}, \text{Ca})}$ est en effet voisin de 1 et la somme des atomes d'oxygène, sensiblement le double de la somme des atomes de silicium et d'aluminium.

Les zéolites 3, 6, 10, sont a priori fort différentes : leur teneur en $O(\text{Na}, \text{Ca})$ est très nettement élevée.

En réalité, si on les examine de plus près, on se rend compte que l'excès de ONa , est généralement compensé par un excès de SiO_2 , et que ces produits industriels retiennent par adsorption une quantité notable de SiO_2Na_2 .

Dans la formule de la zéolite n° 3, tirée du tableau VIII, à savoir $4,82\text{SiO}_2, O_2\text{Al}_2, 2,44\text{ONa}$, si nous enlevons 1,44 mol. de SiO_2Na_2 , il reste bien les éléments constitutifs d'une molécule de formule $3,4\text{SiO}_2, O_2\text{Al}_2, \text{ONa}$, qui n'est pas très éloignée des formules générales précédentes.

La formule 6 deviendra de même $3,3\text{SiO}_2, O_2\text{Al}_2, \text{ONa}$, si nous retranchons 3,2 mol. de SiO_2Na_2 .

La zéolite 10 paraît nettement anormale puisque le retrait de 2 molécules de silicate de sodium laisse néanmoins un « reste » riche en silice : 12 molécules de SiO_2 , pour 1 molécule de $O_2\text{Al}_2$ et 1 molécule de ONa .

La zéolite n° 11 est elle-même un peu différente de la majorité des autres, puisqu'elle contient 6 molécules de SiO_2 , pour 1 molécule de ONa , et $O_2\text{Al}_2$.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier, Laboratoire de chimie minérale.)

(5) J. WYART, *Recherches sur les zéolites*. Thèse Doct. Sc. phys., Paris, 1933. — (6) J. WYART, *Les zéolites*. Cours-conférences du Centre de perfectionnement technique de la maison de la chimie, n° 260. — Centre de Documentation chimique, Paris, 28, rue Saint-Dominique. — (7) G. TSCHERMAK-SITZBER, *Wiener Akad.*, 1917, 126, 544.

N° 7. — Étude sur quelques zéolithes naturelles et synthétiques. II.
 Échange sodium $\rightleftharpoons$ calcium par la méthode dite « à volume constant »
 par R. DOLIQUE et L. MACABET (28.4.42).

Ce mémoire comprend :

1° La relation d'une étude expérimentale sur la décalcification des solutions de Cl_2Ca N/10 ou N/100 par diverses zéolithes sodiques et la régénération, par « salage » des zéolithes calciques formées ;

2° L'analyse mathématique du phénomène, c'est-à-dire l'établissement et la discussion de l'équation de vitesse de la décalcification. Cette vitesse, quotient de la variation dx de concentration moléculaire pendant le temps infiniment petit dt , est de la forme :

$\frac{dx}{dt} = K_0 - K_1x + Kx^2 - K'x^3$ et les quatre coefficients K_0 , K_1 , K et K' sont calculés à partir des données expérimentales précédentes.

À côté de la notion de vitesse d'échange, les auteurs ont examiné celle de pouvoir (ou capacité) d'échange. Ils ont ensuite essayé d'établir les relations entre la dureté, la porosité et le phénomène d'échange, mais les comparaisons tentées sont délicates.

Les zéolithes naturelles ou synthétiques sont formées de deux parties distinctes : un bloc silico-aluminique stable, $n\text{SiO}_2 \cdot \text{O}_2\text{Al}_2$, constituant en quelque sorte l'anion, et un cation mobile.

On peut schématiser la constitution de ces produits par la formule $Z M_x$, Z désignant le bloc silico-aluminique et M un cation monovalent, ou, d'une façon plus générale, $Z_x M'_y$, M étant un cation quelconque de valence $2x/y$.

Le mécanisme d'échanges de bases relatifs à ces produits se traduit par l'équation :



relation régie par la loi d'action de masses de Guldberg et Waage.

Dans les expériences personnelles faisant l'objet de cette étude, nous allons bien nous occuper de la limite de ces équilibres, c'est-à-dire par exemple de la détermination du taux de calcium échangé par le mécanisme



mais encore et surtout nous allons porter notre attention sur la vitesse avec laquelle cette sorte de saturation est atteinte.

En d'autres termes, nous allons étudier en fonction du temps (et de quelques autres facteurs) l'évolution d'un certain nombre de systèmes pour en déduire au moins deux données importantes pour chaque zéolithe :

- 1° Sa capacité d'échange ;
- 2° Sa vitesse d'échange.

Mais nous pourrions aborder ce problème par deux voies différentes.

Dans le cas de l'échange sodium-calcium, nous pourrions :

a) Ou bien mettre en contact la zéolithe sodique avec un volume connu de solution titrée de Cl_2Ca , doser à intervalles réguliers la quantité de calcium restant en solution et poursuivre l'opération jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint en agitant de temps en temps pour faciliter le contact.

b) Ou bien faire passer sur un poids donné de zéolithe un certain volume de solution de Cl_2Ca , noter le volume de liquide privé totalement de ses ions Ca^{++} à la sortie de l'appareil et poursuivre l'opération jusqu'à ce que le titre de la solution soit le même à la sortie qu'à l'entrée.

Nous avons adopté ces deux méthodes que nous appelons respectivement :

- a) méthode dite « à volume constant » ;
- b) méthode dite « à volume variable ».

Avec chacune d'elles, nous avons d'abord étudié la réversibilité des échanges.



Le premier échange, de gauche à droite, porte le nom de *décalcification*. Il est intéressant à connaître lorsque l'on se propose de priver (totalement ou en partie) de ses ions Ca^{++} une eau calcaire.

Le deuxième échange, de droite à gauche, est appelé *régénération*. Il intervient quand on retransforme en zéolithe sodique la zéolithe calcique obtenue précédemment pour la rendre propre à jouer à nouveau son rôle fixateur d'ions Ca (ou autres).

Après le calcium, nous avons étudié la fixation de l'ammonium, puis celle de

certaines cations toxiques pouvant polluer une eau de boisson, mais ces derniers travaux seront publiés dans une revue pharmaceutique.

Dans les expériences qui vont suivre, nous avons essayé d'opérer dans des conditions logiques comparables, avec des solutions de titre multiple ou sans multiple de celui des liqueurs normales et des poids de zéolithes choisis une fois pour toutes. Les volumes qui s'écoulent dans l'unité de temps (heure) sont des sous-multiples du litre.

Pour éliminer les causes d'erreurs dues à l'hydratation des produits, nous les avons conservés soigneusement, après calibrage, dans des flacons paraffinés après avoir déterminé leur teneur en eau par une perte au rouge à poids constant.

Nous savons ainsi quelle est la quantité de produits à utiliser pour pouvoir ramener nos mesures à un gramme de zéolithe calcinée.

Les expériences sont effectuées avec des zéolithes de calibre déterminé : 25-40 et 60-80.

A. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Décalcification d'une solution N/10 de chlorure de calcium par les différents zéolithes de calibre 25-40.

On pèse très exactement (au 1/2 mg près) un poids de zéolithe correspondant à 2/5 g de produit calciné et on le met en contact avec 20 cm³ de solution N/10 de Cl₂Ca.

Le poids de 2/5 g paraît assez inattendu. Nous l'avons choisi pour faciliter les manipulations et éviter l'emploi de volumes de solution permanganique trop considérables. Il correspond à la mise en contact de 1 g de produits avec 50 cm³ de solution de Cl₂Ca N/10 (soit 0,1 g de Ca).

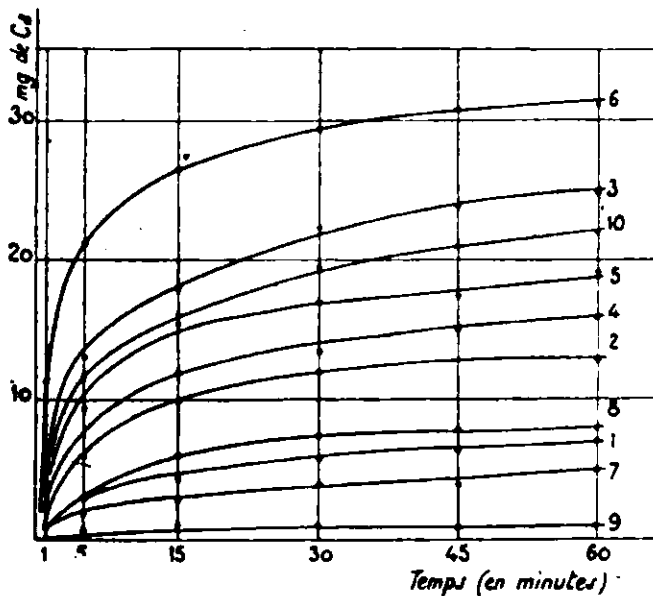
Quant à la concentration de la solution calcique, c'est évidemment une concentration très élevée si on la compare à la teneur en calcium des eaux qu'on se propose généralement d'« adoucir » par les zéolithes. Il est bien rare en effet qu'une eau même très « dure » dépasse 100 degrés hydrotimétriques alors que la solution de Cl₂Ca N/10 correspondrait à 489°. Nous aurons donc à envisager le cas des solutions Cl₂Ca N/100.

Pour chaque zéolithe, on prépare une dizaine d'expériences semblables de façon à pouvoir doser le calcium résidu et au bout de temps variable. On agite fréquemment.

Lorsque le contact est suffisant pour l'expérience qu'on se propose d'effectuer, on décante le liquide surnageant, on lave le produit, on ajoute les eaux de lavage au premier liquide et on dose le calcium dans ces liqueurs, par manganimétrie.

Le graphique 1 ci-joint traduit les résultats.

GRAPHIQUE 1. — Poids de calcium (en mg) fixé par 1 g de zéolithe dans une solution Cl₂Ca N/10 pendant la première heure.



Graphique 1. — Poids de calcium (en mg) fixé par 1 g de zéolithe dans une solution Cl₂Ca N/10 pendant la première heure.

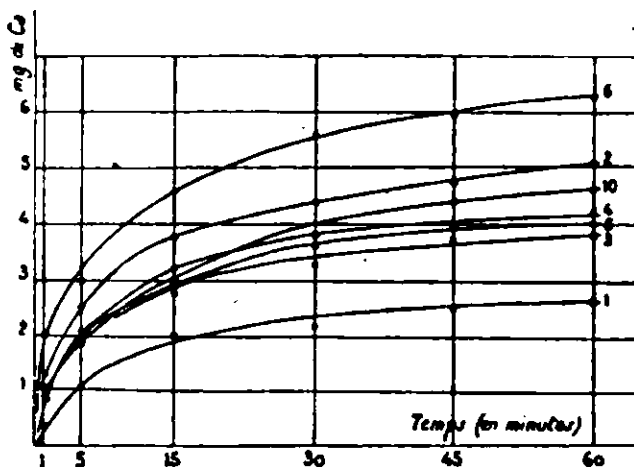
Dans le travail précédemment cité (1), nous avons donné les tableaux numériques complets jusqu'au troisième jour des expériences.

(1) Léon MACABET, *Les zéolithes et les phénomènes d'échanges d'ions*. Thèse Université (mention Pharmacie), Montpellier, 1940. Imprim. Macabet frères, Vaison-la-Romaine (Vaucluse).

Décalcification d'une solution N/100 de chlorure de calcium par les mêmes zéolithes. Importance du calibre des grains. — Les essais sont menés ici à partir de prises d'essais correspondant à 1 g de produit calciné avec mise au contact de 50 cm³ de solution de Cl₂Ca N/100.

Nous donnons seulement ici les résultats obtenus après une heure (graphique 2).

GRAPHIQUE 2. — Poids de calcium (en mg) fixé par 1 g de zéolithe dans une solution de Cl₂Ca N/100 pendant la première heure.



Graphique 2. — Poids de calcium (en mg) fixé par 1 g de zéolithe dans une solution Cl₂Ca n/100 pendant la première heure.

Si l'on essaie de dresser le tableau des durées de 1/2 réaction dans les cas de Cl₂Ca N/10 (I) et Cl₂Ca N/100 (II), c'est-à-dire les temps au bout desquels la moitié du calcium maximum fixable dans chacun de ces deux cas est respectivement fixé, on arrive approximativement aux résultats suivants :

	1	2	8	4	5	6	10
Cl ₂ Ca N/10	10'	60'	60'	45'	10'	15'	14'
Cl ₂ Ca N/100	100'	120'	180'	90'	180'	20'	90'

On note immédiatement que les temps de demi-réaction ne sont pas indépendants de la concentration des solutions calciques.

Les réactions en jeu, réversibles comme nous le savons, ne sont donc pas des réactions de premier ordre. Et comme ces temps semblent varier plutôt en raison inverse de cette concentration qu'en raison inverse du carré de celle-ci, nous pouvons en conclure qu'il s'agit au moins de réactions du second ordre.

Les résultats précédents révèlent d'une manière très nette l'allure générale de la décalcification : très rapide au début, elle se ralentit peu à peu pour devenir imperceptible au bout d'un certain temps. Cependant comme l'analyse mathématique le confirmera, on peut dire que pendant la durée totale d'établissement de chaque équilibre les courbes représentatives n'obéissent :

a) ni aux équations exponentielles tel qu'il résulterait d'un mécanisme unique d'adsorption.

b) ni aux équations de vitesse de réactions équilibrées du second ordre qui leur conviennent parfois, mais seulement pendant la première heure de l'échange.

Ces anomalies sont dues, à notre avis, à la résultante des deux mécanismes auxquels nous faisons allusion, l'un purement chimique et traduit par l'équation réversible



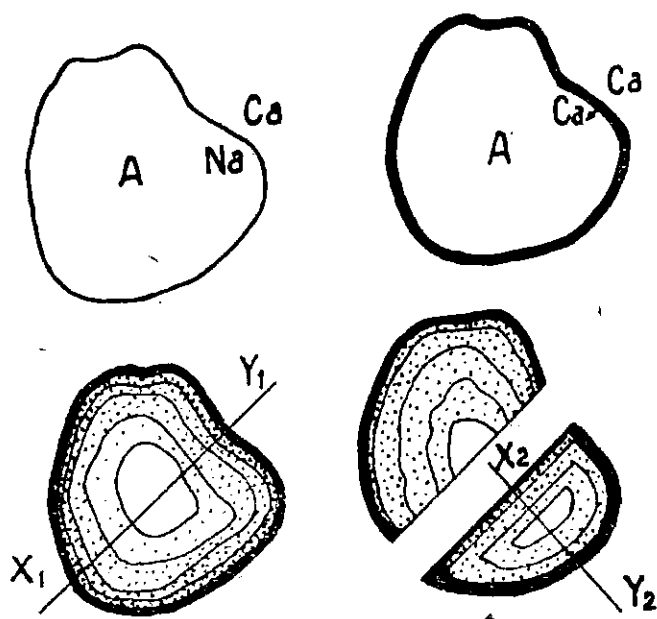
l'autre, d'origine physique, dû à l'adsorption des ions (Ca) véhiculés vers le centre des grains de zéolithe.

Considérons en effet un grain de zéolithe sodique A baignant dans une solution de chlorure de calcium. La couche superficielle du grain contenant des ions (Na) est immédiatement en contact avec les ions (Ca) de la solution, et très rapidement l'échange se produit.

Mais bientôt les ions (Ca) fixés vont venir se disposer à la périphérie du grain, constituant en quelque sorte un rempart qui paralyse l'activité des couches sous-jacentes.

Au début, ce rempart est faible, la diffusion du calcium est encore relativement rapide, mais peu à peu il augmente et devient bientôt infranchissable.

Si cette hypothèse est exacte, l'étude microscopique d'une lame mince taillée dans un grain de zéolithe devrait, semble-t-il, nous révéler une différence de texture entre les zones périphériques et le noyau du grain.



Nous nous sommes livrés à cet examen sur plusieurs échantillons diversement traités par des solutions calciques, mais le microscope ne nous a montré qu'un gel apparemment homogène, et nous avons dû chercher ailleurs un autre contrôle de notre pensée.

L'idée même de section dans un polyèdre solide, dont la technique ci-dessus tire ordinairement le plus heureux parti, nous a conduits à envisager que si nous coupions ce grain de zéolithe suivant X_1Y_1 (fig.), nous pourrions peut-être par ce procédé rendre active la surface mise à jour, le calcium se fixant facilement sur cette partie riche en ions Na. Nous augmenterions ainsi la capacité du produit.

Nous pourrions encore couper suivant X_2Y_2 le morceau obtenu, et ainsi de suite, d'où une capacité accrue en fonction de la ténuité du grain.

En conclusion, il semble *a priori* que la pulvérisation augmente en même temps la rapidité d'action du produit puisque à poids égal de zéolithe elle offre immédiatement une surface plus grande.

Voici deux expériences à ce sujet :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

On prend un poids de zéolithe n° 4, calibre 10-15, entièrement sodifiée et correspondant à 10 g de produit calciné.

On met en contact dans un ballon de 1 litre avec 500 cm³ de solution de Cl_2Ca N/10. On prélève 10 cm³ au bout de 15, 30 et 60 minutes en prenant soin d'agiter toutes les 5 minutes pour favoriser la diffusion des ions Ca au sein du liquide.

On dose le calcium dans chacune des prises d'essai précédentes et on déduit la quantité de Ca (en mg) fixé par 1 g de produit.

Au bout de la première heure (alors que la zéolithe n'est pas encore saturée), on entraîne le tout dans un grand mortier de verre, on pulvérise rapidement et on prélève :

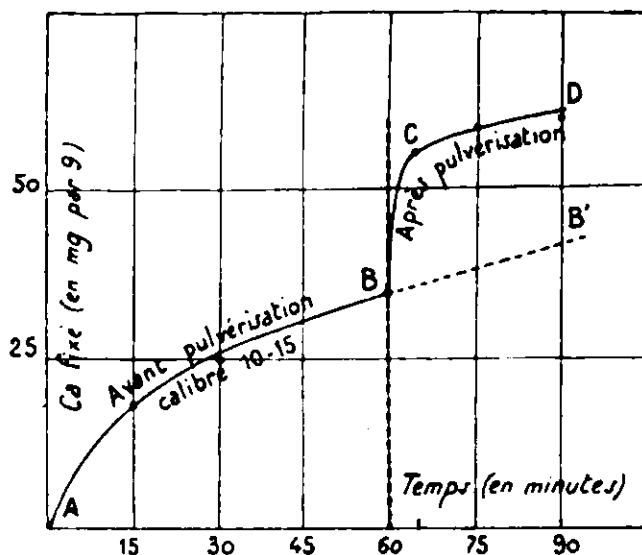
10 cm ³	au bout de	5 minutes
10 cm ³	—	15 —
10 cm ³	—	30 —

On dose à nouveau le calcium dans chacune de ces prises d'essai et l'on déduit le poids de Ca fixé par 1 g de produit depuis le début de la pulvérisation. On trouve ainsi :

Avant pulvérisation.			Après pulvérisation.		
15 min.	30 min.	60 min.	5 min.	15 min.	30 min.
18 —	24'5"	34 —	55 —	59 —	60'5"

La courbe ci-jointe montre d'une façon très nette l'accroissement de la vitesse de fixation après la pulvérisation (portion BC).

Accroissement de la vitesse de fixation du calcium après pulvérisation.



Accroissement de la vitesse de fixation du calcium après pulvérisation.

Elle montre également, en D, que la capacité du produit est plus grande puisque nous fixons 60,9 mg de Ca par g de zéolithe (et le produit n'est pas encore saturé à en juger par la forme de la courbe) alors que nous n'en avons fixé que 53 mg en opérant avec le calibre 25-40 et à saturation, les autres facteurs restant constants.

Cette dernière remarque montre bien que dans le premier cas, le centre du grain de zéolithe ne pouvait pas se saturer.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Cette difficulté de pénétration des ions (Ca) jusqu'au cœur même du grain est mise en évidence par notre deuxième essai.

Nous plaçons 10 g de zéolithe n° 3, calibre 25-40, dans un ballon de 1 litre et nous ajoutons 500 cm³ de solution de Cl₂Ca N/10. Cette fois nous laissons en contact jusqu'à équilibre (pendant 3 jours) et nous constatons le quatrième jour que, dans ces conditions, le produit ne fixe plus rien.

Le poids de Ca fixé est de 53,5 mg par g de zéolithe calcinée.

On jette alors le tout dans un grand mortier et on pulvérise rapidement.

15 minutes après,	la capacité est portée à	56,5
30 —	—	59
1 heure	—	60,5

En conclusion, la vitesse d'échange d'une zéolithe commerciale est sous la dépendance étroite de son calibre; toutes choses égales, d'ailleurs, la vitesse est d'autant plus grande que le calibre est petit.

Régénération des zéolithes ayant servi à la décalcification des solutions.

Nous avons étudié ailleurs (1) la possibilité de la régénération totale, puis les décalcifications et régénérations successives ainsi que la régénération en fonction du temps.

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, mais dans ces conditions seulement, la régénération nous est apparue comme un phénomène plus rapide que la décalcification.

Ce phénomène est si rapide qu'il nous a été impossible de déterminer sa vitesse avec une précision acceptable et, *a fortiori*, de classer les zéolithes étudiées en fonction de cette vitesse.

Il nous aurait fallu, pour permettre cette comparaison sur le simple examen de nos graphiques, procéder à la régénération de nos zéolithes par des saumures beaucoup plus diluées, d'une concentration moléculaire équivalente par exemple à celle de la solution de chlorure de calcium. C'eût été nous éloigner par trop des conditions de la pratique industrielle.

L'étude mathématique suivante va tenter de nous apporter la réponse à cette question en nous faisant connaître à la fois les constantes de vitesse K et K' de

deux réactions équilibrées : la formation de zéolithe calcique aux dépens de la zéolithe sodique et la régénération de celle-ci aux dépens de celle-là.

B. — ANALYSE MATHÉMATIQUE.

Equation de la vitesse de décalcification.

Supposons que l'on puisse appliquer à l'échange sodium-calcium



les données mathématiques sur les réactions réversibles. Soit a la concentration initiale en zéolithe sodique (phase solide) et b la concentration initiale en chlorure de calcium (phase liquide). Au temps t , x molécules de chacun des deux constituants ont disparu; il reste $(a-x)$, mol/g de zéolithe sodique et $(b-x)$ mol/g de chlorure de calcium.

Il s'est formé, par « permutation », x mol/g de zéolithe calcique et $2x$ mol/g de chlorure de sodium.

La *vitesse* instantanée de *décalcification* s'exprime par : $K(a-x)(b-x)$; elle est d'autant plus grande que K est grand.

La *vitesse* instantanée de *régénération* s'écrit de même $K_1 x x_1 = K' x_1$; elle est d'autant plus grande que K' est grand.

La *vitesse résultante* à l'instant t est la différence des deux grandeurs précédentes. Elle représente le quotient de la variation de concentration moléculaire dx pendant le temps infiniment petit dt qui suit, d'où

$$\frac{dx}{dt} = Kab - K(a+b)x + Kx^2 - K'x^2$$

Si nous connaissons la valeur de b , nous ignorons par contre la valeur de a , quantité de zéolithe « active » introduite sous forme de zéolithe « totale » au contact de la solution calcique. Mais pour une série d'expériences données, a et b demeurent constants, d'où, en posant :

$$Kab = K_2 \quad \text{et} \quad K(a+b) = K_1 :$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2 - K_1 x + Kx^2 - K'x^2 \quad (A)$$

On entrevoit d'ailleurs immédiatement la possibilité de trouver a connaissant K , K_1 et K_2 , à condition d'exprimer dès l'origine des calculs les concentrations sous la forme molaire.

Nous nous bornerons ici à calculer K_2 , K_1 , K et K' en conservant pour les concentrations, les notations précédemment employées. Notre point de départ sera constitué en l'espèce par les poids de calcium (en mg) fixés par gramme de zéolithe dans une solution de Cl_2Ca N/10 pendant la première heure de la décalcification.

Pour pouvoir conclure que cette théorie s'applique bien à l'échange considéré, trois séries d'opérations sont indispensables : 1° déduire, de chaque courbe de décalcification donnant x en fonction du temps t , la vitesse du phénomène dx/dt à chaque instant; 2° calculer les coefficients K_2 , K_1 , K et K' au moyen de quatre couples de valeurs de x et de dx/dt donnés par quatre joints de la courbe; 3° vérifier que l'équation (A), dont les coefficients sont désormais connus, s'applique bien à tous les points de la courbe expérimentale.

La détermination des vitesses dx/dt se ramène à la détermination graphique des tangentes aux courbes de décalcification. Le procédé du miroir (1) est très pratique et précis pour effectuer cette mesure. Les points choisis correspondent aux temps $t = 4, 10, 20$ et 50 minutes.

Le calcul des coefficients K_2 , K_1 , K et K' se ramène à la résolution d'un système de quatre équations à quatre inconnues. En pratique, la méthode des déterminants n'est pas plus rapide que celle des éliminations et substitutions directes.

Les résultats expérimentaux vérifient *a priori* l'équation littérale (A) aux temps $t = 4, 10, 20$ et 50 minutes. Pour d'autres valeurs de x , telles que $x_1, x_2, \dots$, les valeurs de la vitesse $V_1, V_2, \dots$, déduites de l'équation numérique (A) sont très satisfaisantes et diffèrent de moins de 5 0/0 des valeurs expérimentales obtenues par la méthode graphique tant que l'on reste entre les époques $t = 0$ et $t = 60$. Au delà de 60 minutes, les écarts avec la théorie deviennent de plus en plus grands.

Le tableau suivant donne les valeurs des divers coefficients pour les zéolithes examinées.

Valeurs des coefficients K_0 , K_1 , K et K' dans l'équation de vitesse à quatre termes

$$\frac{dx}{dt} K_0 - K_1 x + K_2 x^2 - K' x^3$$

	K_0	K_1	K	K'
Zéolithe 1....	4,939	6,817	2,096	0,1737
— 2....	1,70	0,205	0,006	0,0000014
— 3....	13,07	1,895	0,095	0,0016
— 4....	12,47	2,738	0,204	0,0051
— 5....	4,67	0,85	0,058	0,00135
— 6....	12,20	0,832	0,016	0,000058
— 7....	0,513	0,209	0,019	0,000684
— 8....	0,823	0,146	0,0022	0,000078
— 10....	10,30	1,625	0,0896	0,00169

On y observera que le coefficient de vitesse de décalcification K d'une solution l'emporte sur le coefficient de vitesse de régénération K' de la zéolithe sodique.

Il s'en suit que la vitesse de décalcification d'une solution l'emporte sur la vitesse de régénération de la zéolithe sodique.

Ce résultat pouvait être prévu *a priori* puisqu'au début de toute expérience d'échange nous sommes en présence d'une quantité nulle de zéolithe calcique et qu'à la fin nous en trouvons une quantité notable : il a donc fallu qu'il s'en forme davantage qu'il ne s'en est détruit.

Faut-il ajouter pour terminer que les vitesses sont inversées dans l'opération de la régénération par salage grâce uniquement à la forte concentration en chlorure de sodium?

Dans le cas où le coefficient K' du terme x^3 est très faible, les valeurs des trois autres coefficients K_0 , K_1 et K déterminés dans ce mémoire diffèrent peu des valeurs précédemment trouvées dans la thèse de l'un d'entre nous déjà mentionnée (1) et dans laquelle n'avait été envisagée qu'une équation de vitesse à trois coefficients.

$$\frac{dx}{dt} = K_0 - K_1 x - K_2 x^2$$

C'est le cas notamment pour les zéolithes n° 2, 6 et 8 comme le montre le tableau ci-joint.

Valeurs des coefficients K_0 , K_1 et K_2 dans l'équation de vitesse à trois termes.

$$\frac{dx}{dt} = K_0 - K_1 x + K_2 x^2$$

	K_0	K_1	K_2
Zéolithe n° 2..	0,92	0,242	0,016
— n° 6..	11,24	0,717	0,0115
— n° 8..	0,70	0,098	0,0023

L'équation à trois termes traduisait assez bien le phénomène expérimental, mais elle est moins correcte que l'équation à quatre termes (A). Il s'en suivra que la nouvelle présentation des résultats pourra différer quelque peu de l'ancienne.

Racines de l'équation de vitesse.

Lorsque $\frac{dx}{dt}$ s'annule, le phénomène de décalcification s'arrête et la valeur de x correspondante, — l'une des racines de l'équation par conséquent, — représente la quantité de calcium fixée au maximum par la zéolithe dans les conditions expérimentales précisées.

Il est intéressant de connaître, sinon toutes les racines de l'équation en x , (A), du moins celle qui se rapproche le plus de la valeur expérimentale trouvée pour x en fin de réaction.

Cette racine est indiquée dans un tableau ci-joint pour les différents zéolithes. Sa demi-valeur permet de calculer graphiquement la durée de demi-réaction.

Vitesse à l'origine.

A l'origine des temps, $x = 0$. Il en résulte que $\frac{dx}{dt} = K_0$.

Les valeurs de K_0 représentent donc les valeurs de la tangente à la courbe de décalcification au départ du phénomène, c'est-à-dire la vitesse à l'origine, vitesse qu'il est quasi impossible de déterminer expérimentalement.

	Vitesse à l'origine K_0	Quantités de calcium fixées (en mg)			Durée de 1/2 réaction (en minutes)
		lorsque $dx = 0$ d'après la théorie	au temps $t = 60'$ d'après l'expérience	au temps $t = 7$ jours d'après l'expérience	
Zéolithe n° 1.	4,989	7,62	7	—	8,8
— n° 2.	1,70	14,47	13,8	28	7,6
— n° 8.	13,07	81,3	26,4	54,6	8,8
— n° 4.	12,47	16	16	30,9	8
— n° 5.	4,67	19,04	19,2	26,5	7
— n° 6.	12,20	32	34,8	53	2,4
— n° 7.	0,513	3,8	4,6	33	3,6
— n° 8.	0,823	6,5	8,8	—	6,5
— n° 10.	10,30	20,71	21,8	26,50	3,8

Valeur de cette théorie.

Le tableau ci-joint montre que les valeurs de x pour $\frac{dx}{dt} = 0$ calculées d'après la théorie ne s'éloignent pas beaucoup des valeurs trouvées expérimentalement au temps $t = 60$ minutes. Le phénomène d'échange sodium $\rightleftharpoons$ calcium obéit, du point de vue cinétique, à la fois des réactions équilibrées du troisième ordre tant qu'on les considère pendant la première heure environ de l'échange; son équation se rapproche dans certains cas de celle des réactions du second ordre.

Au delà d'une heure, des phénomènes secondaires se superposent au phénomène initial et prédominent petit à petit. Il y a lieu de penser qu'il s'agit principalement de diffusion de plus en plus ralentie de la périphérie vers le centre pour les ions Ca et en sens inverse pour les ions Na.

Relations entre les caractéristiques physico-chimiques des zéolithes et le phénomène d'échange d'ions.

On peut lire dans le récent *Précis de technologie et de chimie industrielle* de Pierre Carré (2) qu'il est possible d'obtenir par synthèse deux sortes de zéolithes :

1° Les zéolithes à échanges rapides, mais à faible pouvoir d'échange, formées de grains durs et travaillant par leur surface;

2° Les zéolithes à échanges lents, à grand pouvoir d'échange, perméables, et travaillant pour toute leur masse.

Cet auteur, s'appuyant certainement sur une documentation ou sur des traditions toujours admises, prétend que les zéolithes à échanges rapides ont un faible pouvoir d'échange.

Nous allons confronter cette opinion avec les résultats de nos expériences personnelles et les données tirées de l'étude mathématique précédente.

a) Relations entre la vitesse d'échange et le pouvoir (ou capacité) d'échange.

Le pouvoir d'échange déterminé expérimentalement (quantité de Ca fixé au temps $t = 60$ minutes) permet de classer ainsi les zéolithes étudiées (valeurs décroissantes).

6 3 10 5 4 2 8 1 7 (A)

Il diffère par une seule permutation, au sens mathématique du mot, du classement (A')

6 3 10 5 4 2 1 8 7 (A')

fourni par la théorie pour les valeurs décroissantes de x lorsque $dx/dt = 0$.

La vitesse d'échange exprimée par la valeur K_0 de la vitesse à l'origine dans le tableau précédent va en décroissant du n° 3 au n° 7 dans le classement suivant :

3 4 6 10 1 5 2 8 7 (B)

Le classement (B) ne se superpose pas au classement (A), mais dans son ensemble il s'en rapproche : on trouve en tête dans les deux cas les zéolithes 3, 6 et 10 et en queue les zéolithes 8 et 7.

Les zéolithes à grand pouvoir d'échange ne paraissent donc pas, au contraire, être par ce fait même des zéolithes à faible vitesse d'échange, c'est-à-dire à échange lent.

(2) Pierre CARRÉ, *Précis de technologie et de chimie industrielle* (4^e édition), tome 1, p. 30. Baillière, édit., Paris.

Notons qu'il faut effectuer seulement dix permutations mathématiques pour passer du classement (B) au classement (A) et recherchons si une autre définition de la vitesse d'échange ne conviendrait pas davantage pour nous permettre de nous rapprocher de la règle énoncée par Carré.

La *durée de demi-réaction* pourrait à la rigueur servir de définition à la vitesse d'échange. Voici, par valeurs croissantes un classement (C) de ces durées de demi-réaction.

6 7 10 8 5 2 4 1 3 (C)

Non seulement il ne coïncide pas, comme on pourrait le penser, avec le classement (B), mais encore il exige 14 permutations pour se superposer au classement (A) !

Le classement (C) inversé nécessiterait 22 permutations !

L'accord est donc plus défectueux qu'entre (A) et (B).

b) Relations entre la dureté, la porosité et le phénomène d'échange.

La règle énoncée ci-dessus fait intervenir les notions de dureté et de porosité. Elle semble d'ailleurs tenir compte d'un parallélisme entre ces deux notions.

Classons nos zéolithes par ordre de *dureté décroissante*, voici le classement (D) (il y manque les zéolithes 7 et 8) :

1 5 6 3 2 4 10 (D)

Comparons-le à la suite (B) (*vitesse d'échanges décroissantes*) qui devrait s'y superposer d'après cette règle :

3 4 6 10 1 5 2 (B)

Il faut 12 permutations mathématiques pour passer de (D) en (B).

Classons nos zéolithes par ordre (E) de *porosité croissante* :

1 3 5 2 4 6 10 (E)

Comparons-le à la suite (B) comme ci-devant : elles diffèrent entre elles par dix permutations si l'un des classements était inversé.

Comparons maintenant ces mêmes suites (D) et (E) aux classements par *pouvoir d'échange croissant* (A renversé) :

1 2 4 5 10 3 6 (A renversé)

On passe de (D) à ce classement par 9 permutations.

On passe de (E) à ce même classement par 7 permutations.

De ces délicates comparaisons, il semble que l'on puisse conclure que le *phénomène d'échange est conditionné par la porosité davantage que par la dureté* et que sans pouvoir attribuer à cette règle une valeur absolue, la *vitesse d'échange diminue lorsque la porosité s'accroît*.

Ces règles apparaissent donc malgré tout entachées des inconvénients caractéristiques des règles de probabilité. Il importe cependant avant de les adopter ou non d'examiner nos matériaux d'étude par un procédé plus apparenté aux conditions mêmes d'utilisation pratique; ce sera l'objet d'une prochaine étude par la méthode dite « à volume variable ».

(Faculté de Pharmacie de Montpellier,
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 8. — Étude sur quelques zéolithes naturelles et synthétiques. III.

Échange sodium $\rightleftharpoons$ calcium par une méthode dite « à volume variable » ;
par R. DOLIQUE et L. MACABET (28.4.42).

La précédente étude sur l'échange sodium-calcium par la méthode dite « à volume constant » a conduit pour une partie à des résultats d'une interprétation peu aisée. La méthode « à volume variable » ne serait-elle pas d'un maniement plus commode et plus voisin à la fois des conditions d'application pratique des zéolithes ? Les résultats, en conséquence, ne seront-ils pas, cette fois-ci, conforme aux règles connues jusqu'alors ? Tel est l'objet de la présente étude.

I. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DÉCALCIFICATION.

Marche générale des essais selon cette méthode.

a) Détermination de la répartition du calcium dans la solution et l'épaisseur d'un lit de zéolithe. —
A l'aide d'un appareil régulateur de débit, on fait passer, à vitesse constante, une

solution de chlorure de calcium de titre déterminé sur un poids connu de zéolithe.

A la sortie de l'appareil, on recueille le liquide tant que le degré hydrotimétrique est nul.

Lorsque le calcium commence à passer, on arrête l'opération, on note le volume total épuré à zéro degré hydrotimétrique et, connaissant la teneur initiale de la solution en Ca, on détermine le nombre de litres degrés amenés à zéro degré hydrotimétrique par 1 gramme de zéolithe.

On lave la zéolithe à l'eau distillée, pour en éliminer le chlorure de calcium qu'elle retient par simple mouillage et on lui fait restituer ses ions Ca^{++} échangeables par circulation d'une solution concentrée de chlorure de sodium.

Si l'on a pris la précaution de disposer la zéolithe en lots séparables, mais juxtaposés, on peut, lors de la régénération, étudier la répartition du calcium dans chacun de ces lots.

b) *Etude de la vitesse de décalcification.* — Après cette régénération, on lave à nouveau la zéolithe pour éliminer l'excès de chlorure de sodium, on juxtapose à nouveau les différents segments du lit de zéolithe et l'on recommence une nouvelle opération de décalcification d'une solution de chlorure de calcium. Mais au lieu d'arrêter l'expérience lorsque le liquide passe à zéro hydrotimétrique, on la poursuit, sans faire varier le débit, jusqu'à ce que le liquide soit aussi chargé en calcium à la sortie qu'à l'entrée. On note le volume écoulé.

Si maintenant nous représentons graphiquement les résultats précédents, en prenant pour ordonnées les teneurs en calcium des solutions sortant de l'appareil et pour abscisses les volumes écoulés à la vitesse constante, nous obtenons une courbe analogue à celle de la figure 1.

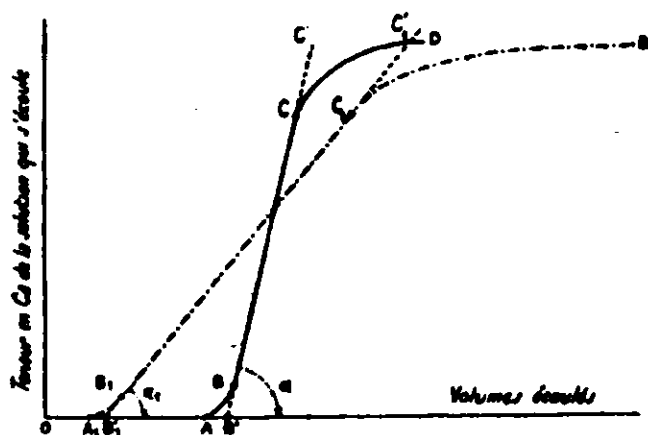


FIG. 1.

Nous observons dans cette courbe un palier OA représentant les volumes de solution écoulés sans calcium, puis une portion curviligne AB à laquelle fait suite une portion BC qui peut être assimilée à une droite. A partir de C la courbe s'infléchit progressivement, la zéolithe fonctionnant encore un peu, mais très lentement. Enfin on atteint le point D qui représente une concentration égale à celle du liquide initial.

Une bonne zéolithe sera caractérisée par un long palier OA et par une droite BC très ascendante, traductions graphiques d'une grande capacité d'échange (OA) et d'une grande rapidité d'action (valeur notable de l'angle α).

Si, au contraire, le palier OA, est court et l'angle α , petit, la zéolithe sera mauvaise (faible pouvoir d'échange et grande inertie).

A priori, ces courbes doivent être en accord avec la répartition du calcium sur le lit de zéolithe. Lorsque la portion BC aura un grand coefficient angulaire, le rapport entre le poids de Ca dans le premier et le dernier tube, sera peu supérieur à l'unité. Dans le cas contraire (portion B₁C₁), les lots du début ayant séjourné plus longtemps avec une solution plus concentrée en calcium seront plus chargés en ce cation que les derniers qui n'auront pas eu le temps de se saturer vu la lenteur de fonctionnement du produit.

Ainsi dans la figure 2 représentant la répartition du calcium dans les divers tubes, la courbe dessinée en trait plein correspond à une bonne zéolithe car le

rapport $\frac{\text{HI}}{\text{KJ}}$ est faible. Au contraire, la courbe pointillée indique une zéolithe de mauvaise qualité d'abord parce que le premier tube contient moins de calcium que le même tube avec la zéolithe précédente, ensuite parce que ce premier tube a fixé beaucoup plus de calcium que le dernier; le rapport $\frac{\text{HI}'}{\text{KJ}'}$ est grand.

Une zéolithe idéale serait celle dont la portion BC de la courbe de décalc

(fig. 1) aurait un coefficient angulaire égal à $\frac{\pi}{2}$ et dont la courbe de répartition (fig. 2) serait longuement horizontale avant de s'annuler par une chute rapide.

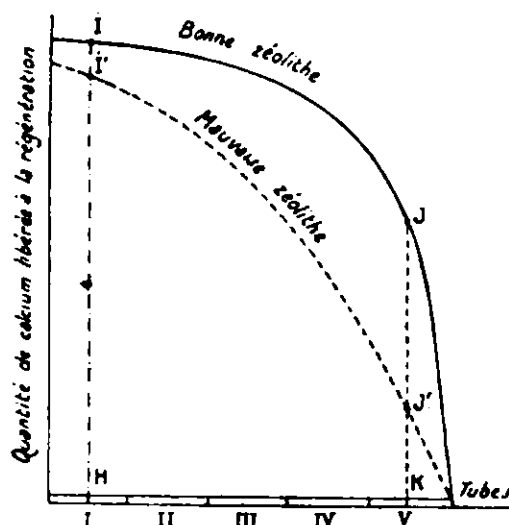


Fig. 2.

Appareillage.

Il se compose d'un réservoir régulateur de débit, en relation avec une colonne ou simplement un tube de zéolithe par l'intermédiaire d'une canalisation verticale. Selon la résistance au passage du liquide, on peut à volonté augmenter la charge grâce à cette canalisation dans laquelle le niveau libre du liquide, pour un débit donné, sera variable.

Réservoir régulateur de débit. — Il est constitué par un ballon A de 5 litres environ (fig. 3) muni d'un bouchon laissant passer un tube T de 5 mm de diamètre. Ce tube est ouvert à ses deux extrémités et présente au voisinage de l'une d'elles une petite ouverture latérale *a*. Le ballon A est renversé et le tube T vient plonger dans un flacon de Mariotte B, muni d'un robinet R à sa partie inférieure.

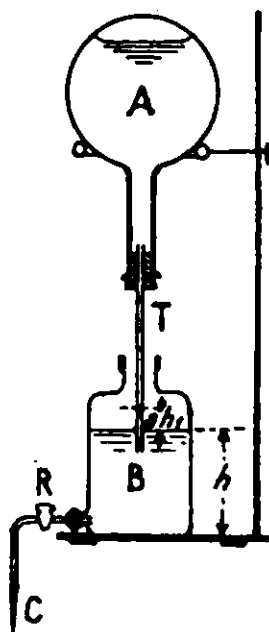


Fig. 3.

L'extrémité du tube à robinet est recourbée et efflée. Le ballon A étant plein le liquide s'écoule dans le flacon B grâce à l'ouverture *a* qui permet l'entrée de l'air.

Lorsqu'une certaine hauteur *h* est atteinte, la tension superficielle du liquide de B se traduit par une légère élévation *h*₁ dans le tube T, la colonne de liquide qui en résulte dépasse le bord supérieur de l'ouverture *a* qui se trouve obturée : l'air ne peut plus entrer et le liquide ne s'écoule plus.

Lorsqu'on ouvre le robinet R, la hauteur h tend à diminuer, l'extrémité supérieure de la colonne de hauteur h , n'atteint plus a , l'air pénètre par cet orifice et le liquide s'écoule à nouveau de A vers B, et ainsi de suite.

La hauteur h du liquide dans le flacon B ne subissant que des variations de 2 à 3 mm on peut la considérer comme constante. Il s'ensuit que la pression à l'extrémité C du tube d'écoulement est constante et le débit régulier.

On règle ce débit une fois pour toutes en ouvrant plus ou moins le robinet R.

Un appareil analogue est utilisé pour régénérer la zéolithe, il ne diffère de celui-ci que par ses dimensions plus réduites.

Colonne de zéolithe. — La colonne de zéolithe est constituée par un assemblage de tubes de 10 cm contenant chacun un poids de zéolithe correspondant à 1 g de produit calciné.

Ces tubes ont été bordés à la flamme du chalumeau, faiblement à une extrémité et plus fortement à l'autre de façon à former un bourrelet circulaire diminuant le diamètre intérieur. Ce bourrelet bloque un léger tampon de coton de verre qui maintiendra le produit (fig. 4).



Fig. 4.

Ainsi préparés, les tubes doivent être remplis avec une zéolithe *mouillée*. En effet, les zéolithes de synthèse, étant de véritables éponges, se gorgent d'une grande quantité d'eau et gonflent considérablement. De sorte que, si on les introduisait sèches, elles augmenteraient de volume dans le tube lui-même et gêneraient le passage du courant d'eau à épurer.

Après avoir pesé le produit, on l'introduit donc dans un verre à pied et on le mouille. On laisse en contact une heure pour permettre au produit de s'hydrater. D'autre part, on obture le tube, à son extrémité inférieure (contenant le coton de verre) par un caoutchouc serré à l'aide d'une pince de Mohr et on le met en relation par son extrémité supérieure avec un entonnoir de 15 cm de diamètre environ (fig. 5). L'ensemble est complètement rempli d'eau.

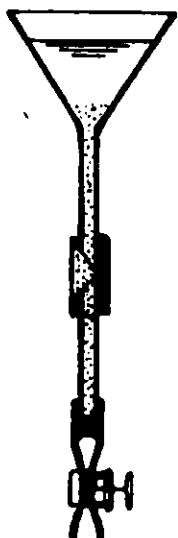


Fig. 5.

On verse alors dans l'entonnoir la zéolithe hydratée, en entraînant, à l'aide d'un jet de pissette, les particules qui adhèrent aux parois du verre à pied. La zéolithe hydratée, plus dense que l'eau, tombe au fond de l'entonnoir, puis au fond du tube lui-même où elle vient se déposer régulièrement, sans se tasser. Lorsque toutes les particules sont dans le tube, on le détache de l'entonnoir et on obture l'extrémité libre à l'aide d'un petit tampon de coton de verre.

Le tube ainsi préparé est représenté par le dessin de la figure 6. Il est prêt à être utilisé dans la colonne à zéolithe.



Fig. 6.

Au moment de l'expérience, on raccorde bout à bout à l'aide de manchons en caoutchouc, cinq tubes identiques contenant chacun 1 g de produit.

L'ensemble (fig. 7) est relié par son extrémité inférieure (*) à un tube recourbé T' dont la partie verticale reçoit directement le liquide qui s'écoule du récipient B par l'intermédiaire de la pointe C (fig. 3). La partie supérieure de la colonne est en relation avec un tube d'écoulement T'' (fig. 7) à l'extrémité duquel on recueille le liquide épuré.

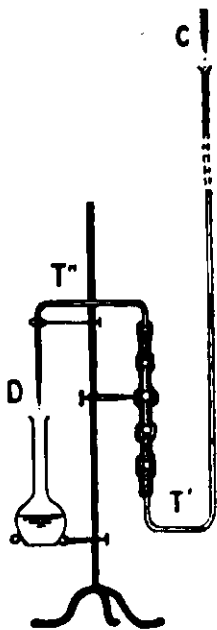


Fig. 7.

Application de ces principes à l'échange sodium-calcium avec des zéolithes de calibre 25-40 et une solution de Cl_2Ca N/100

Nous avons appliqué ces principes dans deux séries d'expériences au cours desquelles nous avons maintenu constant le rapport volume écoulé/poids de substance mais différant l'un de l'autre par la vitesse d'écoulement.

(*) On alimente les tubes à zéolithe par le bas afin d'avoir une répartition plus régulière du liquide à travers les grains.

1^{re} Cas. — Cinq tubes contenant 5 g de zéolithe sont alimentés à la vitesse de 500 cm³/heure. — On prend cinq tubes contenant chacun un poids de zéolithe calibre 25-40 correspondant à un gramme de produit calciné.

On les dispose bout à bout à l'aide de raccords en caoutchouc (fig. 7) et on alimente la colonne ainsi formée avec une solution de Cl₂Ca N/100

Cette solution contenue dans le ballon A et le flacon B s'écoule par le robinet R à raison de 300 gouttes à la minute, ce qui correspond, d'après l'étalonnage de l'appareil, à un débit horaire de 500 cm³. C'est donc un volume de 100 cm³ de solution de Cl₂Ca N/100 qui passe en une heure sur chaque gramme de zéolithe. Ce volume contient 20 mg de calcium et correspond à 4,88 litres-degrés.

Le liquide s'écoule de l'appareil en D (fig. 7) où on le recueille par fractions de 50 cm³ jusqu'à ce que le calcium commence à passer, c'est-à-dire tant que le degré hydrotimétrique est nul.

A ce moment, on note le volume écoulé et on calcule le poids de calcium fixé.

Les résultats des expériences effectuées sur les zéolithes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10 sont indiquées dans le tableau I suivant (*),

TABLEAU I.

Fixation du calcium par 5 g de produit. Vitesse 500 cm³/heure.

Numéros des zéolithes	1	2	3	4	5	6	10
Volumes en cm ³ (*)	300	1360	1400	1400	600	1360	700
Poids de Ca évalué en mg	60	270	280	280	120	270	140
Litres-degrés épurés	14,62	65,85	68,3	68,3	29,26	65,86	34,15

On pourrait déjà tirer de ce tableau les valeurs des paliers OA des courbes de décalcification, mais il nous manquerait encore les éléments pour calculer les angles α . Nous bornerons là cependant ces essais et nous passerons au second cas, traité plus à fond, pour démontrer finalement que de ces premiers résultats il est absolument impossible, divisant tout par 5, de déduire la fixation de calcium par 1 g de produit alimenté à la vitesse de 100 cm³/heure. Ce calcul simple transformerait ainsi le tableau précédent dans le suivant :

TABLEAU II.

Toutes les valeurs du tableau I sont divisées par 5.

Numéros des zéolithes	1	2	3	4	5	6	10
Volumes de sol. Cl ₂ Ca N 0/0 ...	60	270	280	280	120	270	140
Poids de Ca en mg	12	54	56	56	24	54	28
Litres-degrés épurés	2,92	13,17	13,66	13,66	5,86	13,17	6,83

2^e Cas. — Un seul tube contenant 1 g de zéolithe est alimenté à la vitesse de 100 cm³/heure. — On opère comme précédemment, mais on fait écouler à travers 1 g de produit une solution de Cl₂Ca N/100 à raison de 100 cm³/heure.

Un certain volume de liquide sort de l'appareil à zéro degré hydrotimétrique. Au bout d'un certain temps, la solution n'est plus entièrement décalcifiée et peu à peu la concentration de ce cation augmente jusqu'à atteindre finalement le titre de la liqueur initiale (solution N/100 contenant 200 mg de calcium par litre).

On peut donc établir un tableau dans lequel on porte les concentrations en Ca⁺⁺ des solutions qui s'écoulent en fonction des volumes écoulés. A ce tableau (1) correspond le graphique 8.

Interprétation. — Dans la première expérience, effectuée avec 5 tubes, nous avons obtenu des paliers qui, ramenés à 1 g de produit, étaient plus grands que dans le cas présent.

Autrement dit : si nous mettons 5 tubes en série alimentés à la vitesse de 500 cm³/heure, nous obtenons un plus grand volume d'eau épurée à zéro degré hydrotimétrique que si nous recueillons, dans des conditions analogues, les liquides passant séparément sur 5 tubes individuels, alimentés chacun à raison de 100 cm³/heure.

Ceci s'explique aisément. Si cinq tubes étaient placés « en parallèle », leur débit total en eau d'un certain degré serait égal au produit par cinq du débit de chaque tube agissant séparément. Si ces mêmes tubes sont au contraire placés en série,

(1) Voir L. MACABET, Thèse citée, p. 154.

(*) Les zéolithes 2 et 4 ont été préalablement « salées » pour en éliminer le Ca y contenu initialement.

(**) Ces volumes étant connus à 50 cm³ près, il s'en suit une approximation de 10 mg sur le poids de Ca fixé par la colonne de 5 tubes. Cette approximation est par défaut car on évalue le volume écoulé jusqu'au dernier prélèvement de 50 cm³ ne contenant pas de Ca.

3° Les zéolithes 2, 3, 4, 6, qui, à peu de chose près, ont un pouvoir décalcificateur analogue. Leur capacité est plus grande que celle du n° 1 mais elles fonctionnent plus lentement.

A la fin du § suivant, nous compléterons ces conclusions par un rapprochement avec les résultats d'une étude sur la répartition du calcium dans le lit de zéolithe.

b) *En ce qui concerne le rôle de la vitesse de circulation du liquide :*

L'indication du volume total de solution calcique envoyée sur une certaine masse de zéolithe ne suffit pas pour connaître la quantité de calcium fixée sur le filtre. Il est indispensable de substituer à cette donnée trois spécifications bien précises à savoir :

1. — L'épaisseur du filtre.

2. — La vitesse horaire d'écoulement sur ce filtre pour une section déterminée, autrement dit le débit horaire par unité de surface de section.

3. — La durée de service de l'appareil. La masse de calcium fixée est évidemment une fonction du temps, mais cette fonction n'est pas linéaire.

Soit V le débit total d'un filtre à zéolithe pendant un temps t (évalué en heures), S la surface de sa section droite (évaluée en m^2 ou en cm^2), e l'épaisseur de la couche filtrante (en m ou en cm), et Q la quantité totale de calcium fixé.

La conclusion précédente se traduit mathématiquement par l'expression :

$$Q = f\left(e, \frac{V}{St}, t, \dots\right)$$

et non par cette autre :

$$Q' = f(V, \dots)$$

II. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA RÉPARTITION DU CALCIUM SUR UN FILTRE DE ZÉOLITHE.

Technique.

Les cinq tubes provenant des expériences de décalcification partielle sont lavés à l'eau distillée tant que l'ion Cl^- est libéré, puis on les met séparément en régénération en les alimentant à raison de $15\text{ cm}^3/\text{heure}$ (environ) avec une solution de $ClNa$ à 10 0/0. On poursuit cette régénération tant que la zéolithe libère du calcium. C'est une opération fort longue dont l'achèvement ne présente pas, dans la pratique, un très grand intérêt, car le calcium, comme nous le verrons plus loin, est libéré en majeure partie dès le début; on se contente, en général, d'opérer jusqu'à régénération de la moitié du calcium échangeable. Sans cette précaution, l'emploi des zéolithes serait prohibitif à cause du volume énorme de saumure nécessaire à libérer la deuxième moitié des ions échangeables.

Néanmoins, dans nos expériences, nous avons tenu à pousser à fond cette régénération pour étudier la capacité totale des zéolithes.

Nous laissons donc en régénération pendant 24 heures environ, nous constatons qu'à ce moment-là, il n'y a plus libération de calcium et nous dosons cet élément dans les 350 à 400 cm^3 de saumure recueillie.

Résultats.

Nos résultats sont exprimés dans le tableau III en mg de Ca libéré par chaque tube (1).

TABLEAU-III.

Répartition du calcium sur un lit de zéolithe.

Numéros des zéolithes	1	2	3	4	5	6	10
Tube I	17,2	70,1	74,2	75	33,2	72,8	35,5
Tube II	16,1	68,8	74,0	73,0	31,5	72,0	35,0
Tube III	14,7	62,0	67,0	67,2	27,6	65,0	33,0
Tube IV	12,8	47,2	53,1	54,3	22,9	49,1	27,2
Tube V	9,4	22,5	21,05	19,5	11,1	19,0	15,0
Total	70,2	270,6	289,35	289,0	126,4	277,9	145,7
Total déduit du volume écoulé à 0°htn (*)	60	270	280	280	120	270	140
Rapport $\frac{\text{Ca tube I}}{\text{Ca tube V}}$	1,83	3,11	3,52	3,84	12,99	3,84	2,36

(1) Les tubes sont numérotés dans le sens de leur alimentation (de bas en haut dans l'appareil).

(2) Ces poids de Ca sont comparables à ceux de la ligne précédente avec une approximation près par défaut que nous avons indiquée ailleurs et qui est de 10 mg.

Conclusions.

Le rapprochement des courbes de décalcification du graphique 3 et des α de répartitions déduites du tableau III montrent que :

1° Les angles α , représentatifs de la *vitesse d'échange* se classent, à peu près, dans l'ordre inverse des rapports Ca dans le tube I : Ca dans le tube V.

Classement d'après α croissant : (2 6 3 4) 5 1 10

Classement d'après $\frac{CaI}{CaV}$ décroissant : (6 4 3 2) 5 10 1

2° Les paliers de décalcification qui témoignent de la capacité d'échange classés dans le même ordre que les surfaces limitées par les courbes de répartition et les axes de coordonnées correspondants.

Classement d'après les paliers décroissants 4 3 6 2 10

Classement d'après les surfaces de répartition décroissantes : 4 3 6 2 10

Les écarts observés sont imputables aux diverses erreurs expérimentales

a) Sur la mesure des volumes écoulés. Nous tenons compte du volume d'eau jusqu'au dernier tube ne contenant pas de Ca.

b) Sur la détermination du calcium régénéré. Il est très long en effet de régénérer complètement la zéolithe et de lui faire restituer la totalité de ses ions Ca.

c) Sur la pesée de la zéolithe. Bien que nous tenions compte de l'eau d'hydratation, nos pesées ne sont pas toujours exactes à cause de la grande hygroscopicité du produit qui prend l'eau atmosphérique durant la pesée.

d) A cause du manque d'homogénéité des grains de zéolithe synthétique. Ce manque d'homogénéité se remarque en particulier lorsque le corps est mou. Certains grains sont vitreux, d'autres complètement opaques et porcelanés. Entre ces deux extrêmes, on trouve tous les intermédiaires possibles.

En résumé, l'étude expérimentale de la répartition du calcium dans l'épaisseur d'un filtre à zéolithe nous a fourni des renseignements qui s'accordent entièrement avec ceux tirés de l'examen des graphiques du § I. Cette conformité démontre la validité et l'intérêt de la méthode dite « à volume variable ».

Dans l'étude plus complète à laquelle nous nous sommes livrés (1), nous avons confirmé l'intérêt de cette méthode par diverses recherches sur :

1° La comparaison des aires déterminées par les courbes de décalcification et de répartition du calcium;

2° La décalcification en fonction de la vitesse horaire d'écoulement;

3° La régénération en fonction de cette même vitesse;

4° L'influence du calibre sur l'allure de ces phénomènes;

5° Le cas particulier d'une zéolithe genre « Follin », réputée bon échangeur pour l'ammonium, en la faisant servir à l'échange $Na \rightleftharpoons Ca$.

III. — RÉCAPITULATION. IMPORTANCE D'UN DIAGRAMME POUR LA SCHÉMATISATION DES QUALITÉS TECHNIQUES D'UNE ZÉOLITHE ET RETOUR SUR LES RELATIONS ENTRE CES QUALITÉS ET LES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.

Importance du diagramme

La méthode dite « à volume variable » nous apparaît désormais comme adaptée à la détermination des qualités techniques d'une zéolithe.

Ses résultats sont reproductibles avec suffisamment de précision pour permettre non seulement une opinion sur la valeur intrinsèque de tel échantillon, mais encore toute comparaison désirable de plusieurs échantillons entre eux dans des conditions assez voisines de celles qui sont requises dans leurs applications industrielles.

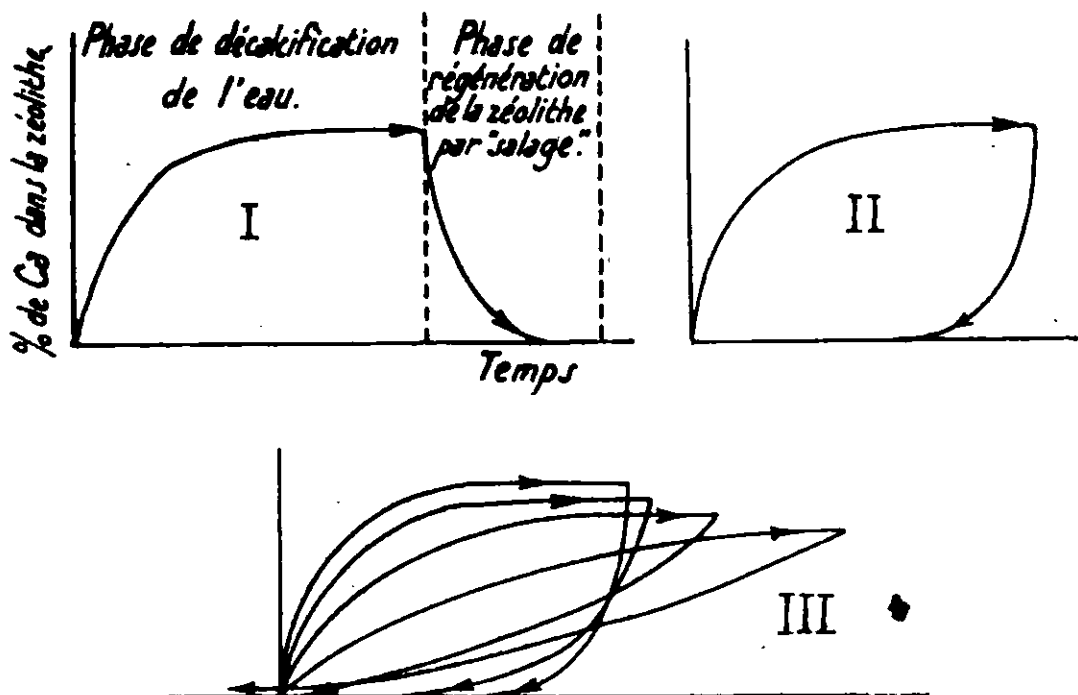
Les résultats acquis par cette méthode ont pu être traduits soit au moyen de courbes de décalcification, soit au moyen de courbes de régénération donnant en fonction du temps les pourcentages de calcium fixés sur une zéolithe ou régénérée par cette même zéolithe ainsi calcifiée. Mais on conçoit que ces deux courbes, pour un même produit, sont inséparables et qu'il serait plus logique de les tracer bout à bout. L'ensemble décalcification-régénération constitue en effet un cycle complet qui doit être suivi, pratiquement, d'un nombre aussi grand que possible de cycles semblables.

Moyennant un changement de notation d'axes pour la phase de régénération, l'on pourrait adopter, par exemple, l'un ou l'autre des diagrammes d'échanges I ou II (fig. 9) ce dernier présentant l'originalité suivante : les temps y seraient comptés négativement pendant la phase de régénération.

Si les caractéristiques de la zéolithe ne varient pas en cours de fonctionnement prolongé, ces diagrammes demeurent superposables.

Sinon l'allure de leur déformation progressive est un indice mesurable de leur altérabilité.

Ce mode de représentation (III) s'appliquerait fort bien à tout un ensemble de recherches qui sortent de notre programme mais dont l'intérêt est évident : comportement des zéolithes à diverses températures, influence de l'acide carbonique, des anions et cations divers, etc...



Retour sur les relations entre les caractéristiques physico-chimiques et les qualités techniques d'une zéolithe. — Nous avons déjà signalé les idées courantes sur la classification des zéolithes en zéolithes à échanges rapides mais à faible pouvoir d'échange et en zéolithes à échanges lents mais à grand pouvoir d'échange.

Nous avons soupçonné alors que cette règle offrait une assez bonne valeur de probabilité, mais non de certitude, remettant à plus tard une conclusion mieux étayée que celle fournie par la méthode dite « à volume constant » dont nous n'étions pas pleinement satisfait.

Il nous semble à présent que cette conclusion puisse être tirée plus sûrement des résultats du § I.

Considérons à nouveau les courbes du graphique 8 où, rappelons-le, la longueur des paliers traduit le pouvoir d'échange et l'angle α la vitesse d'échange.

D'après les valeurs croissantes de α , nos zéolithes se classeraient dans l'ordre

2 6 3 4 5 1 10

les quatre premières correspondant à des angles compris entre 68° et 74° les trois autres à des angles de 80° à 84° .

D'après les longueurs décroissantes des paliers mesurées sur l'axe des temps, l'ordre serait

4 3 6 2 10 5 1

le groupe des quatre premières valeurs offrant une certaine homogénéité.

Le rapprochement de ces deux classements confirme que, dans l'ensemble, les zéolithes à échanges rapides (α grand) n'ont qu'un faible pouvoir d'échange (petit palier) comme nous l'avons noté et comme P. CARRÉ le mentionne dans son *Précis de technologie et de chimie industrielle*. Mais cette règle n'est pas toujours vérifiée : c'est donc bien une règle de probabilité.

Néanmoins, il ne faut pas mésestimer cette indication. Il est même prudent d'en tenir compte lorsque sur le marché tel fabricant propose un échangeur rapide, l'offre ainsi faite n'attire l'attention que sur une seule propriété de la matière... la plus intéressante évidemment !

Une nouvelle confrontation des classements de zéolithes par la méthode à volume variable et les classements par dureté et porosité confirmerait nos conclusions antérieures et notamment que « d'une manière approximative, la vitesse d'échange diminue lorsque la porosité s'accroît ».

D'après un numéro de *Chimie et Industrie* de 1939, N. CERNESCU (1) propose les conclusions suivantes :

« On doit considérer, dans le cas de l'échange des cations chez les aluminosilicates hydratés, non seulement la capacité maximum d'échange, mais aussi son intensité. Le rapport $\text{SiO}_2 : \text{O}_2\text{Al}_2$ détermine aussi bien la première que la seconde.

La capacité maximum d'échange croît avec l'enrichissement en silice de l'aluminosilicale, tandis que l'intensité de l'échange varie en sens inverse ».

De telles conclusions reviennent à affirmer que la capacité d'échange varie en sens inverse de la vitesse d'échange si, comme nous le pensons (à défaut du mémoire original que nous n'avons pu lire), N. CERNESCU donne à l'expression « intensité d'échange » le sens de « vitesse d'échange ».

Nous croyons avoir suffisamment démontré le caractère de probabilité de cette règle et nous n'y reviendrons pas.

Mais CERNESCU nous propose en outre une relation très simple entre l'un ou l'autre de ces deux aspects d'un même phénomène et la composition chimique de l'échangeur.

Reprenons le classement précédent des vitesses croissantes d'après les valeurs de «

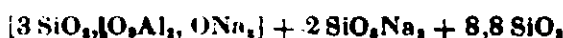
(2) 6 3 4 5 1 10 (F)

Opposons-lui le classement par valeurs décroissantes du rapport $\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3$

10 6 3 5 2 4 1 (H)

Notre zéolithe la plus riche en silice (relativement à Al_2O_3) est à l'extrémité gauche du classement (H), mais à l'extrémité droite de (F). Une telle aberration ne nous permet pas de souscrire à l'hypothèse récente de CERNESCU.

Effectivement nous avons observé lors de nos études analytiques préliminaires que la zéolithe n° 10 offrait un caractère aberrant en ce sens que sa formule ne rentrait pas dans l'un des types admis de zéolithe; cette formule était $13,8 \text{ SiO}_2, \text{O}_2(\text{Al}, \text{Fe}), 3 \text{O}_2(\text{Na}, \text{Ca})$, soit en schématisant :



Elle contient à la fois un excès de silice et de silicate de sodium. Est-ce là une raison suffisante pour fausser la règle préconisée par CERNESCU, règle qui ne s'appliquerait alors qu'aux zéolithes pures?

Ce nouvel exemple démontre une fois de plus que la chimie demeure une science expérimentale et qu'en matière de produits peu nettement définis — ici, les zéolithes — un essai technique, expérimental donc, est préférable à l'application d'aucune règle de probabilité.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier.
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 9. -- Les acides mannito-germanique, -zirconique et -ferrique (1); par Arakel TCHAKIRIAN (3.11.42).

Une étude comparative des complexes obtenus par addition de mannite aux acides borique et germanique, ainsi qu'aux hydroxydes zirconique et ferrique a été faite. Les analogies et les différences ont été étudiées par acidimétrie, iodométrie, mesure de pH et mesure du pouvoir rotatoire.

Du point de vue analytique, il résulte de ces recherches, qu'un changement de pH par addition de mannite, ne doit pas être interprété comme dû exclusivement à la présence d'acide borique. Cette modification peut également être due à la présence d'acide germanique.

Du point de vue des applications pratiques, la formation de complexes par addition de corps organiques à fonctions alcooliques multiples peut conduire à l'isolement de corps difficilement séparables. C'est ainsi que nous avons obtenu la séparation de l'indium d'avec le fer.

Le fait que le thallium formait 2 séries de sels (les sels thallieux monovalents et les sels thalliques trivalents), les premiers ressemblant aux métaux alcalins et les seconds aux sels d'aluminium, incita Jean Baptiste Dumas (1) en 1862 à faire

(1) N. CERNESCU, *Stud. Techn. Econ. Inst. Géol. Rom.* (Ser. C), 1938, n° 4, 1-22, d'après *Chimie et Industrie*, juill. 1939, p. 89.

(1) Communication faite à la Société Chimique de France, le 18 mars 1942.
Tchakirian,

la comparaison suivante : « Il n'y a pas d'exagération à dire que, du point de vue de la classification généralement acceptée pour les métaux, le thallium offre une réunion de propriétés contradictoires qui autoriserait à l'appeler le métal paradoxal, l'ornithorynque des métaux ».

Je considère plutôt que c'est le germanium qui devrait être rapproché de cet animal étrange.

Le germanium présente, en effet, des analogies non seulement avec le carbone, le silicium, l'étain, le plomb (2), mais aussi avec l'arsenic, l'antimoine, le bore, le fer, etc. Il peut se comporter comme anion ou comme cation. On connaît les halogénures de germanium et les germanates.

L'idée qui m'a guidée au cours de ces recherches, était de mettre en relief les points communs existant entre la chimie du germanium et celle des corps occupant des cases voisines dans la classification périodique des éléments.

Nous allons étudier ici les analogies que présente le germanium avec d'autres éléments qui se trouvent dans des cases assez lointaines, soient le bore, le zirconium et le fer.

J'ai observé que la mannite, ainsi que divers autres sucres augmentent la solubilité de l'oxyde de germanium dans l'eau. Avec 25 g de mannite et 10 g d'oxyde dans un litre, il suffit de chauffer à 100° pour obtenir une solution parfaitement stable. Des solutions préparées ainsi n'ont laissé déposer aucun précipité même après 10 ans. La solubilité de l'oxyde de germanium dans l'eau en l'absence de divers sucres est de six pour mille environ.

Jusqu'à ces dernières années on ne pouvait doser le germanium qu'à l'état de sulfure dont on connaît les inconvénients. J'ai donc utilisé les propriétés particulières que présente une solution d'oxyde germanique en présence de mannite, pour doser le germanium par les méthodes acidimétriques et iodométriques (3).

Acidimétrie de l'acide germanique.

Par addition d'une solution titrée de soude à une solution de bioxyde de germanium, j'ai pu observer en présence de corps organiques à fonctions alcooliques multiples, des phénomènes analogues à ceux que présente l'acide borique dans les mêmes conditions. En l'absence de mannite, la quantité de soude qui neutralise une solution aqueuse d'oxyde est de deux molécules pour cinq molécules d'oxyde (la phtaléine du phénol servant d'indicateur), mais le virage n'est pas net. Par contre, si dans la solution aqueuse d'oxyde germanique, on ajoute un composé organique à fonction alcoolique multiple, tel que la mannite, la glycérine, le glucose, la liqueur donne les réactions d'un acide fort, et le virage est très net. Il y a dans ce cas, formation d'un complexe organo-germanique, tel qu'à un atome de germanium correspond une molécule de soude.

Le titrage alcalimétrique des solutions aqueuses d'oxyde de germanium seul ou en présence de mannite, ne nous permet pas de supposer que son hydrate admet la formule GeO_2H_2 . Dans le cas d'une solution aqueuse d'oxyde de germanium seul, le nombre d'ions (H^+) neutralisables par les alcalis se concilie avec une formule telle que $(\text{Ge}_2\text{O}_5)_n\text{H}_n$, corps analogue à l'acide métastannique $(\text{Sn}_2\text{O}_5)_n\text{H}_n$. L'existence de $(\text{Ge}_2\text{O}_5)_n\text{H}_n$, est rendue très probable par celle du sel de sodium décrit par Van Bemmelen (4) et Hantzsch (5), ainsi que par Schwarz (6). Ce dernier a isolé l'acide en déshydratant sur l'acide sulfurique le produit d'hydrolyse du tétrachlorure de germanium.

L'addition de la mannite à la solution aqueuse provoque une dégradation de l'association moléculaire de l'acide pentagermanique, puisque dans ce cas à un atome de germanium correspond une molécule de soude, ce qui rend vraisemblable une constitution telle que $(\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{M})_n)_n\text{H}_n$, forme dans laquelle M représente la mannite et n un exposant au moins égal à deux.

Iodométrie.

On peut également doser le germanium par iodométrie, en utilisant la propriété qu'il possède la combinaison de mannite et d'acide germanique de libérer de l'iode du mélange $\text{IK} + 10\text{K}$, de telle sorte qu'à un atome de germanium correspond un atome d'iode. La réaction est terminée en trois heures. On titre l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium. La libération d'iode est mise en évidence en appliquant la réaction de Dushkin avec les acides forts. On peut admettre que la réaction est la suivante :



Cette réaction permet de doser l'acide germanique-même en présence d'acides forts. En effet, il suffit d'éliminer l'acide fort par le mélange iodure et iodate, et de décolorer exactement la solution iodée par l'hyposulfite. On ajoute ensuite la mannite, l'acide mannito-digermanique agit à son tour sur le mélange iodure et iodate en libérant de l'iode; après 3 heures on titre à l'hyposulfite de sodium.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes ont une précision de l'ordre du centième.

Propriétés de l'acide mannitogermanique.

L'acide mannito-digermanique est un acide fort, analogue à l'acide mannito-borique; il libère l'iode du mélange iodure et iodate en 3 heures, alors que l'acide mannito-borique exerce la même action en une demi-heure.

L'acide mannito-borique se comporte comme un acide plus fort que l'acide mannito-digermanique. La solution de l'acide mannito-digermanique présente un $pH = 4,0$ environ, alors que le pH de la solution aqueuse de l'oxyde GeO_2 est environ 6,8 (6 g GeO_2 pour mille).

Cette particularité a été utilisée récemment par Poluektof (8) pour la microchimie du germanium, comme l'a fait Hahn (9) pour le bore.

Le pH de la solution aqueuse de l'acide borique est d'environ 6,2, tandis que celui de l'acide mannito-borique est 3,5 (12,4 g BO_3H_3 par litre).

Le fait qu'une liqueur donne avec les polyalcools un abaissement du pH , peut donc être attribué aussi bien à la présence d'acide borique que d'acide germanique. Dans ces conditions on peut séparer l'acide borique à l'état d'éther méthyl borique volatil à 65° , puisque l'éther correspondant du germanium, c'est-à-dire le tétraméthoxylgermanium, ne se forme pas. On pourrait aussi séparer le germanium de l'acide borique par l'hydrogène sulfuré qui donne le sulfure germanique.

L'acide germanique est un acide plus faible que l'acide carbonique, la solution aqueuse de germanate de sodium se décompose sous l'action de l'acide carbonique et laisse déposer l'hydroxyde germanique, mais la solution additionnée de mannite présente une stabilité parfaite vis-à-vis de ce même réactif.

L'acide mannito-digermanique présente manifestement les caractères d'un complexe, l'addition d'ammoniaque à sa solution ne détermine pas la précipitation d'hydroxyde germanique. De même la solution aqueuse de cet acide n'agit pas sur la lumière polarisée, mais son sel de sodium est faiblement dextrogyre.

Ces propriétés, c'est-à-dire, l'abaissement du pH et l'activité optique mettent en relief les degrés de dissimulation des ions germaniques dans le complexe mannito-digermanique.

La formation de tels complexes est un phénomène très général concernant les hydroxydes et les acides les plus divers. On connaît les acides mannito-molybdique (10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18), bismutique (19), tellurique (20), niobique (21), -tantalique (22), -arsénique*, -nickelique, -cuprique, -plombique, -ferrique, -zirconique, etc.

Nous étudierons maintenant les acides mannito-zirconique et -ferrique (23).

Acide mannito-zirconique.

L'hydrate de zirconium n'est soluble ni dans une solution aqueuse de mannite, ni dans une solution peu concentrée de soude, mais lorsqu'on ajoute progressivement de la soude à la solution mannitique d'oxychlorure de zirconium $ZrOCl_2 + 8 H_2O$, le précipité qui prend d'abord naissance se dissout dans un très léger excès d'alcali.

J'ai cherché à établir la constitution qu'on pouvait attribuer à cet acide en solution, en déterminant d'une part les hydrogènes salifiables, d'autre part, le nombre d'atomes de zirconium entrant dans ce complexe.

Le titrage alcalimétrique en présence de mannite, avec la phénol phtaléine comme indicateur, a donné la quantité totale de soude nécessaire pour salifier l'acide chlorhydrique de l'oxychlorure et l'acide complexe.

Ayant d'autre part dosé par gravimétrie à l'aide du chlorure d'argent l'acide de l'oxychlorure, nous avons pu en déduire la quantité de soude correspondante, d'où, par différence, la quantité d'alcali nécessaire pour salifier le complexe*.

(*) On peut d'ailleurs doser la mannite en se basant sur les mêmes propriétés. On sait que certains vins d'Algérie contiennent de la mannite. Le procédé employé pour le dosage de la mannite est basé sur son exaltation du pouvoir rotatoire par l'addition d'acide arsénieux en solution alcaline.

(*) La détermination de l'acide chlorhydrique de l'oxychlorure par titrage à la soude, avant l'addition de mannite, n'a pas été possible, l'hydrate de zirconium formé gênant l'observation du virage par adsorption de l'indicateur.

Le zirconium est dosé à l'état de ZrO_2 , après précipitation par l'ammoniaque.

Dans ces conditions, tout calcul fait, une molécule de soude correspond approximativement à cinq atomes de zirconium, ce qui rend vraisemblable une constitution telle que $[Zr_5O_{11}(C_6H_{11}O_5)_n]^{--}H_2^+$ (les exposants ne représentent ici qu'un ordre de grandeur).

Si l'on construit la courbe des variations du pouvoir rotatoire des solutions d'oxychlorure de zirconium, observées après addition de quantités croissantes de mannite en présence d'une quantité fixe de soude caustique de façon à obtenir une réaction nettement alcaline, on constate que cette courbe présente une asymptote. Ces solutions alcalines présentent le phénomène de mutarotation, les rotations positives atteignent une valeur définitive après un mois environ. Le pouvoir rotatoire le plus élevé des solutions est obtenu avec deux molécules de mannite pour une d'oxychlorure et ne change pas pour une proportion de mannite plus grande.

Dans ces calculs il y a lieu de tenir compte de la rotation gauche due à l'addition de soude à la mannite. Une solution contenant par cm^3 0,15 g de mannite et 0,016 g de Na OH, donne une rotation $0^\circ,30$.

M^{lle} Falinski (24) a aussi obtenu en solution acide le même coefficient par la méthode dite des variations continues. Mais les rotations observées en solutions acides sont plus faibles qu'en solution alcaline. Le pouvoir rotatoire d'une solution contenant par cm^3 0,027 g de Zr et 0,087 g de mannite donne, en présence de soude une rotation de $2^\circ,61$, et en présence d'acide $0^\circ,46$.

Les mêmes phénomènes peuvent être observés en présence d'autres corps à fonctions alcooliques multiples, glycérine, glucose, etc., mais les résultats des titrages effectués dans ces conditions ne sont pas constants.

Acide mannito-ferrique.

Le fait que l'ion ferrique donne des complexes avec les acides-alcools : acide tartrique, acide citrique, acide malique, etc., et avec certains polyalcools, tels que la mannite et la glycérine, est déjà bien connu.

La combinaison complexe avec la glycérine a été étudiée par Fischer (25), Roma et Lipman (26). Traube et ses collaborateurs (27) ont isolé une série de complexes du fer et des composés organiques à fonctions alcooliques multiples à l'état de sels de baryum ou de calcium, à partir desquels ils auraient obtenu les sels alcalins correspondants, en particulier ceux de sodium. Komarek (28) a étudié par électro-réduction le complexe mannito-ferrique en solution alcaline.

On sait que par addition successive de soude caustique à une solution mannito-ferrique, on observe près de la zone de neutralité comme dans le cas similaire du zirconium, la précipitation de l'hydrate qui se redissout dans un excès de soude.

Employant le même mode préparatoire que dans le cas du zirconium, l'analyse nous a conduit à assigner, au complexe formé, la constitution probable $[Fe_5O_{11}(C_6H_{11}O_5)_n]^{--}H_2^+$, où les exposants ne sont donnés qu'à titre indicatif.

Propriétés des complexes.

Les sels des acides mannito-zirconique et -ferrique dialysent lentement à travers une membrane de cellophane. Par électrodialyse, ces deux complexes se dirigent vers l'anode et il se dépose un gel sur la paroi de cellophane.

Si l'on cherche à isoler ces deux complexes par précipitation à l'alcool, le corps précipité contient une quantité de mannite qui dépend de la concentration du milieu, la mannite étant insoluble dans ces conditions.

La solution de mannito-zirconate de sodium, acidifiée par l'acide chlorhydrique, laisse précipiter à l'ébullition, après addition d'ammoniaque, de l'hydrate de zirconium. Dans les mêmes conditions le complexe correspondant du fer ne se décompose pas. On ne peut le précipiter totalement qu'à l'ébullition par addition de carbonate de cuivre ou de carbonate ferreux. Ces faits semblent indiquer une dissimulation plus profonde du fer que du zirconium dans l'anion complexe.

Cette dissimulation du fer dans le complexe mannito-ferrique semble pouvoir être utilisée pour sa séparation de certains autres éléments ne donnant pas de complexe avec les alcools polyvalents. Nous avons ainsi obtenu en particulier la séparation de l'indium du fer, problème qui n'avait pas encore trouvé de solution satisfaisante.

(1) J. B. DUMAS, C. R., 1862, 55, 856. — (2) A. TCHAKIRIAN, Ann. de Chim. 12, 415. — (3) A. TCHAKIRIAN, C. R., 1928, 187, 229 et Bull. Soc. Chim., 1932, 6. — (4) J. M. VAN DUINSELEN, Rec. Trav. Chim., P. B., 1887, 3, 207. — (5) A. H.

Anorg. Chim., 1902, 80, 316. — (6) SCHWARZ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1929, 68, 2477. — (7) DUSHMAN, *J. Phys. Chemistry*, 1904, 8, 453. — (8) POLUEKTOF, *Mikrochimie*, 1935, 18, 48. — (9) FR. HAHN, *C. R.*, 1938, 127, 762. — (10) GERNEZ, *C. B.*, 1891, 118, 226 et 1360; 1891, 118, 1031. — (11) TANRET, *C. B.*, 1921, 172, 1368 et 1500. — (12) HONNE-LAITRE, *Ann. de Chim.*, 1925, 2, 54. — (13) P. THOMAS et KOLMAN, *C. R.*, 1933, 197, 330. — (14) E. DARMOIS et J. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 1931, 28, 149. — (15) E. DARMOIS et M^{lle} MURGIER, *C. R.*, 1932, 125, 707. — (16) M^{lle} R. MALINSKI, Diplôme d'études sup., Paris, 1935. — (17) M^{lle} Z. S. CHATELAIN, *C. R.*, 1935, 200, 1942; 1935, 201, 1390. — (18) E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 1214. — (19) VANINO et HAUSER, *Z. anorg. Chem.*, 1901, 28, 210. — (20) ROSENHEIM V. A. et A. WEINHIMER, *Z. Anorg. Chem.*, 1911, 62, 266. — (21) HAUSER et HERZFELD, *Zentrabl. Min.*, 1910, 758. — (22) HAUSER, *Z. Anorg. Chem.*, 1908, 60, 230. — (23) TCHAKIRIAN, *C. R.*, 1942, 214, 27. — (24) M^{lle} M. FALINSKI, *C. R.*, 1935, 801, 69. — (25) H. W. FISCHER, *Biochem. Z.*, 1910, 87, 228. — (26) P. ROICK et F. LIPMAN, *Biochem. Z.*, 1924, 147, 172. — (27) TRAUBE, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1932, 65, 187 et 190; 1938, 66, 1545; 1935, 68, 1395; 1936, 69, 2655. — (28) KOMAREK, *Collection Trav. Chim. Tchéc.*, 1935, 7, 404.

N° 10. — Spectres d'absorption ultra-violet des composés d'addition de la cellulose et de l'acide nitrique : par G. CHAMPETIER et M^{lle} R. MARTON (1.12.42).

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet ont été obtenus par réflexion pour les composés d'addition de l'acide nitrique et de la cellulose et pour les nitrocelluloses à divers taux d'azote. Les deux composés de formules $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 2 \text{NO}_2\text{H}$ et $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NO}_2\text{H}$ présentent des spectres d'absorption différents, ce qui confirme leur individualité chimique. Par action de l'eau, ces composés d'addition sont détruits et régénèrent une cellulose qui fournit le spectre d'absorption de la cellulose mercerisée.

Knecht (1) avait remarqué que la cellulose native change d'aspect et de propriétés lorsqu'elle a été trempée dans de l'acide nitrique de densité 1,415; elle perd notamment son aspect fibreux, elle devient gélatineuse et diminue de volume. Il a comparé cette réaction à la mercerisation, et envisagé la formation d'un nitrate labile de cellulose. Il est maintenant établi que l'acide nitrique forme avec la cellulose, dans ces conditions, un composé d'addition, facilement décomposable par l'eau en régénérant la cellulose sous la forme mercerisée, comme le font les alcalis-celluloses.

Knecht a étudié cette réaction en immergeant de la cellulose dans des acides nitriques à différentes densités et en analysant les produits formés après les avoir soumis à un essorage et à une dessiccation dans le vide en présence de chaux vive récemment calcinée (2). Les résultats sont les suivants :

Densité de NO_2H	1,1	1,2	1,3	1,325	1,35	1,375	1,380	1,40	1,415
0/0 NO_2H fixé.....	8,0	8,7	8,8	7,1	7,4	7,5	10,8	27,3	35,8

La courbe représentant la fixation de l'acide nitrique par la cellulose, en fonction de la concentration de l'acide d'imprégnation, a été tracée par Knecht puis par Trogus (3). Elle présente une partie rapidement ascendante dans un domaine étroit de concentration de l'acide d'imprégnation, correspondant à des densités voisines de 1,4. A ce moment, la combinaison d'addition isolée a sensiblement pour composition $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 2 \text{NO}_2\text{H}$. Pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 1,415, la quantité d'acide fixée par la cellulose continue à augmenter; elle atteint 40 0/0 avec l'acide de densité 1,450; toutefois, par action de l'eau on ne régénère plus de la cellulose, mais une nitrocellulose. Il y a donc eu formation partielle de produits de substitution. Le taux d'azote du dérivé nitré obtenu atteint 6,5 0/0 avec l'acide de densité 1,450. Il s'élève à 12,5 0/0 avec l'acide de densité 1,50 (4).

Le composé de Knecht $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 2 \text{NO}_2\text{H}$ a été étudié aux rayons X par Andress (5). Son cliché de diffraction diffère de ceux de la cellulose ordinaire et de la cellulose mercerisée. Ce composé, abandonné dans un dessiccateur à chaux vive, perd de l'acide nitrique et donne un nouveau composé d'addition de formule $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NO}_2\text{H}$, sans toutefois que le cliché de diffraction de rayons X subisse de modification. Il est difficile de décider si l'on a affaire à deux combinaisons d'addition de formules différentes, ou si la première retient une certaine quantité d'acide nitrique simplement adsorbé.

(1) KNECHT, *Ber.*, 1904, 87, 549.

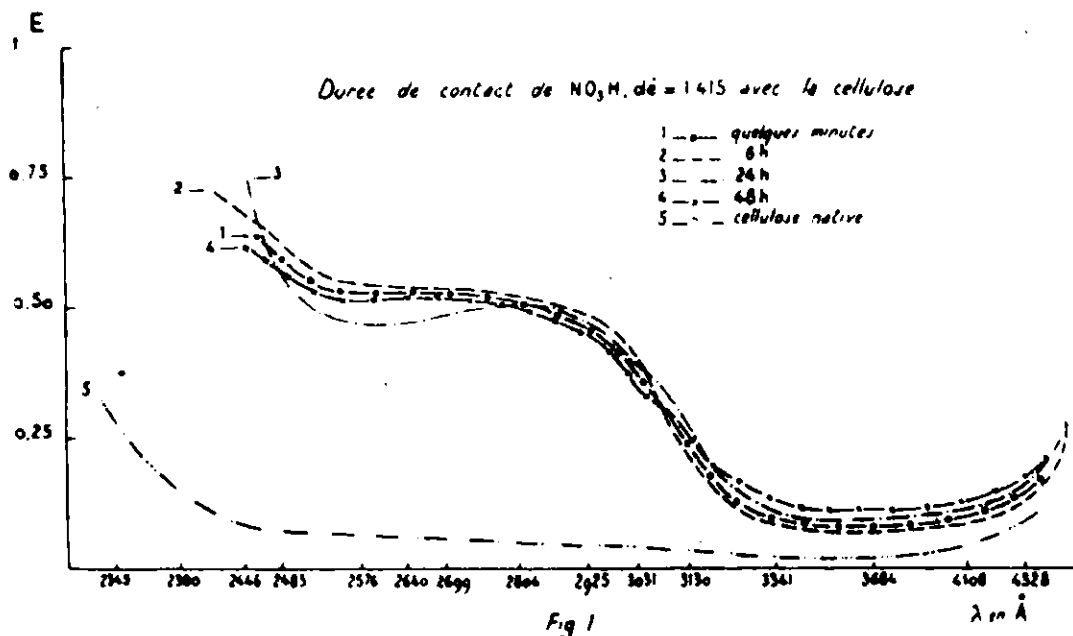
(2) La réaction de l'acide nitrique et de la cellulose se produit déjà au bout de quelques minutes; toutefois, par mesure de précaution, Knecht laissait la réaction se poursuivre durant quatre heures avant d'effectuer les analyses.

(3) TROGUS, *Cellulose chimie*, 1934, 15, 104.

(4) HÄUSSERMANN, *Z. anorg. chem.*, 1910, 88, 1761.

(5) ANDRESS, *Z. Physikal. Chem.*, 1928, 132, 279.

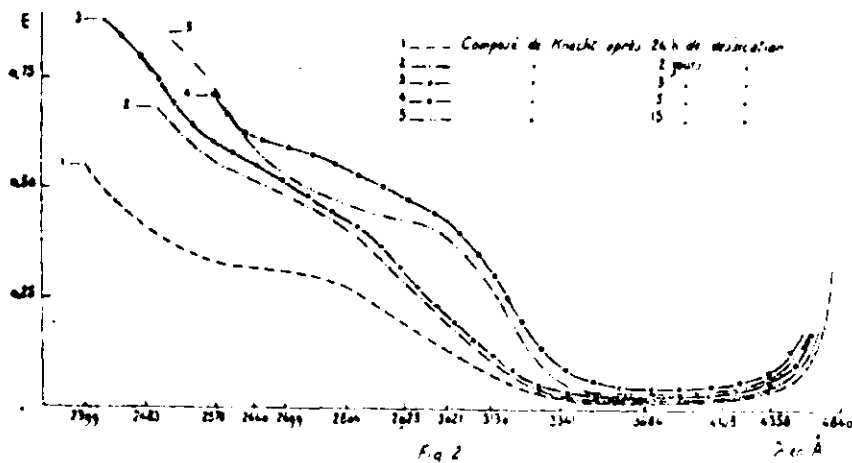
Nous avons repris ces études en faisant appel aux spectres d'absorption dans l'ultra-violet obtenus par réflexion suivant la méthode indiquée par Berton et Billy (6). Dans une première série d'essais, nous avons fait varier les durées de réaction depuis quelques minutes jusqu'à plusieurs jours, pour diverses concentrations de l'acide nitrique d'imprégnation. Nous avons constaté que, dans tous les cas, les courbes d'enregistrement microphotométrique des spectres obtenus ne présentent pas de variation en fonction du temps de contact de la cellulose et de l'acide nitrique (fig. 1).



La durée de dessiccation paraissant avoir une influence importante sur la formule des produits obtenus, nous avons ensuite porté notre attention sur ce facteur. Des échantillons de coton-linters, préalablement desséchés à l'étuve, et finement divisés, étaient trempés dans de l'acide nitrique de densité 1,415 et laissés en contact durant 4 heures. Après essorage, les fibres étaient soumises à la dessiccation dans le vide, en présence de chaux vive. Le produit obtenu était parfaitement blanc et sec; il fumait légèrement à l'air humide.

Knecht prolongeait la dessiccation durant 4 jours, estimant qu'au bout de ce temps on obtient le composé répondant à la formule $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 \cdot 2 \text{NO}_3\text{H}$. Une dessiccation plus prolongée entraîne encore des pertes en acide nitrique et l'on tend vers un composé de formule $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$.

La figure 2 représente les courbes d'absorption du composé de Knecht en cours de dessiccation. On remarque que la valeur du coefficient d'extinction augmente considérablement dans les premières quarante-huit heures, elle ne se modifie plus ensuite sensiblement. On est à ce moment en présence du composé de Knecht



$2 \text{ C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot 2 \text{ NO}_3\text{H}$ présentant une bande d'absorption sélective entre 2570 Å et 2850 Å.

Au delà du cinquième jour de dessiccation et jusqu'au quinzième jour, la forme de la courbe microphotométrique se modifie; la bande d'absorption sélective s'accroît et se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde : vers 2700-3050 Å. En même temps, le coefficient d'extinction augmente. On se trouve alors en présence du deuxième composé d'addition $2 \text{ C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \cdot \text{NO}_3\text{H}$. Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet montrent donc pour les deux composés d'addition une différence, que n'accusaient pas les spectres de diffraction de rayons X.

Nous avons ensuite étudié, sur des produits essorés et soumis à la dessiccation dans le vide sur la chaux vive, l'influence de la concentration de l'acide employé pour l'imprégnation initiale des fibres cellulosiques. Les acides utilisés présentaient des densités comprises entre 1,30 et 1,40; au-delà de cette concentration, il n'est plus possible d'isoler les fibres cellulosiques, celles-ci ayant subi une gélatinisation trop considérable. Un certain nombre des courbes microphotométriques obtenues sont reportées sur la figure 3. On remarque que pour les acides d'imprégnation de densités inférieures à 1,415 la bande d'absorption est située entre 2500 et 2700 Å, tandis qu'à partir de la densité 1,415, elle se déplace vers 2570-2850 Å. Le coefficient d'extinction augmente avec la densité de l'acide employé.

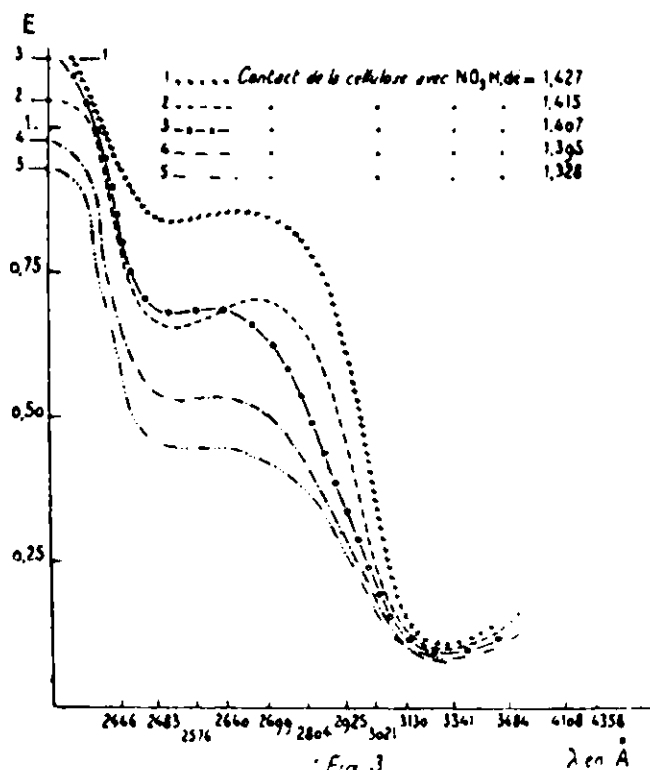


Fig 3

Sur la figure 4 ont été reportées les courbes microphotométriques comparatives de NO_3H , de la cellulose, du nitrate de sodium, du composé de Knecht et de la cellulose. Le spectre d'absorption de l'acide nitrique, $d_r: 1,415$, a été obtenu par réflexion en imprégnant avec cet acide une très fine poudre de cristal de roche qui n'est pas attaqué par cet acide et qui, d'autre part, présente un très grand pouvoir réflecteur. Le composé de Knecht était obtenu comme dans les essais précédents; la nitrocellulose à 11,5 0/0 d'azote avait été préparée par M. Trombe par son procédé de nitration par l'acide nitrique en vapeurs (7). Le nitrate de sodium était utilisé en solution saturée imprégnant du coton-linters.

Tandis que la bande d'absorption de NO_3H , $d_r: 1,415$, apparaît à 2800 Å et continue jusqu'à 3340 Å, celle du composé de Knecht commence vers 2570 Å et s'étend seulement jusqu'à 2850 Å environ. La nitrocellulose à 11,5 0/0 d'azote ne présente pas de bande d'absorption sélective, mais seulement une ondulation de la courbe d'enregistrement microphotométrique dans la région 2750 Å-2890 Å. Le coefficient d'extinction est plus élevé pour NO_3H que pour le composé de Knecht; il est encore plus grand pour la nitrocellulose à 11,5 0/0 d'azote.

(7) BOUCHONNET, TROMBE et PETITPAS, *Mém. Poudres*, 1938, 28, 308.

De Mosenthal (8) a étudié les spectres d'absorption des solutions nitrocellulosiques en opérant par transmission dans l'ultra-violet. Il a trouvé également un spectre continu. La figure 5 montre les courbes d'enregistrement microphotométriques des spectres d'absorption obtenus par réflexion dans l'ultra-violet pour des nitrocelluloses à divers degrés de nitration. Ces courbes offrent des différences nettement

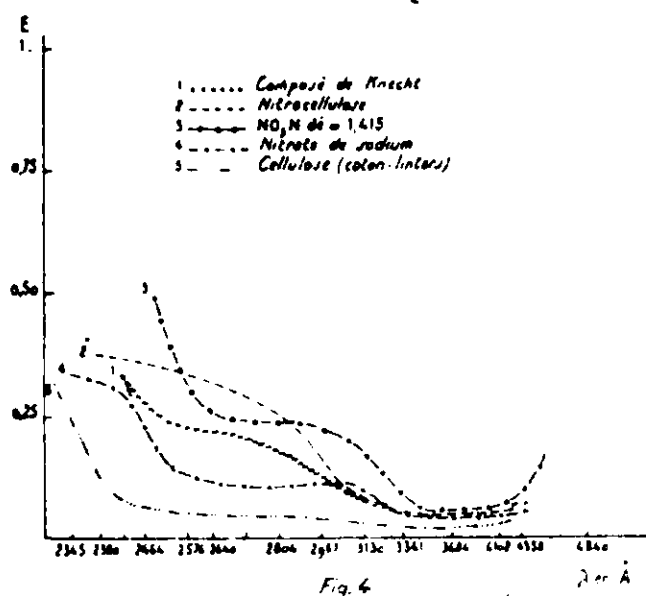


Fig. 4

visibles. Pour la nitrocellulose à 13 0/0 d'azote, la courbe présente une forme concave vers l'axe des abscisses pour les faibles longueurs d'onde jusqu'à 3680 Å. Pour la nitrocellulose à 12 0/0 d'azote, la courbe prend une allure rectiligne dans la même région. La courbe devient convexe avec la nitrocellulose à 11 0/0 d'azote. Le coefficient d'extinction diminue avec la teneur d'azote.

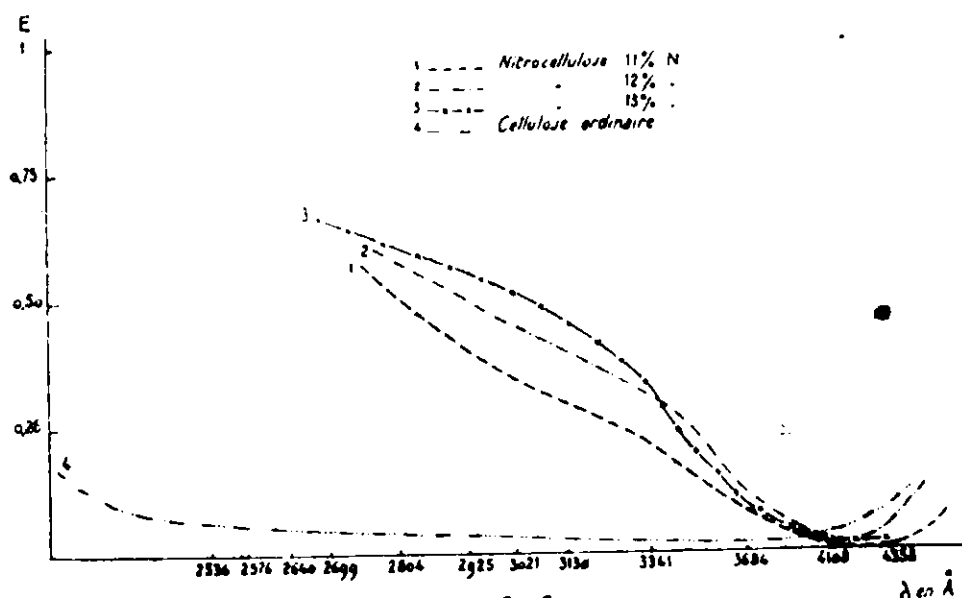


Fig 5

L'eau décompose le composé de Knecht en éliminant l'acide nitrique et régénère une cellulose présentant le cliché de diffraction de rayons X de la cellulose mercerisée. Le spectre d'absorption ultra-violet de la cellulose régénérée se superpose également à celui de la cellulose mercerisée. Il en est de même pour la cellulose obtenue en lavant le composé de Knecht à l'alcool absolu. Le spectre d'absorption

ultra-violet obtenu par réflexion pour la cellulose mercerisée diffère légèrement, mais nettement, de celui de la cellulose ordinaire (fig. 6).

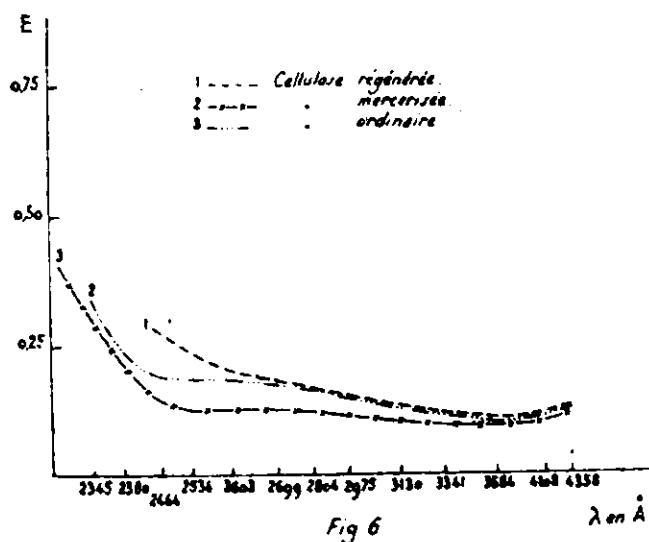


Fig 6

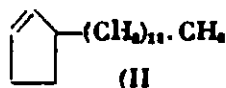
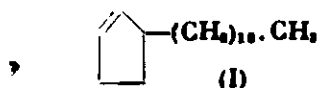
Laboratoire de Chimie Minérale,
Institut de Chimie de Paris.

**N° 11. — Etude de quelques carbures cyclopenténiques à longue chaîne ;
par MM. P. CAGNIANT, L. JACQUÉ et J. JANICAUD (28.7.42).**

Les auteurs décrivent la synthèse et les propriétés de quelques carbures cyclopenténiques à longue chaîne.

Les recherches de J. von Braun (1) et de ses collaborateurs sur les carbures cyclopenténiques substitués ont abouti à la synthèse de quelques alkylcyclopentènes : éthylcyclopentène, isoamylcyclopentène, dodécylcyclopentène ainsi que de quelques phénylcyclopentènes.

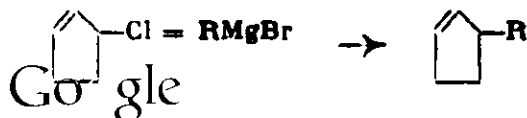
Il nous a paru intéressant de préparer également quelques homologues supérieurs des carbures déjà obtenus par J. von Braun, en raison de la parenté des carbures cyclopenténiques avec les constituants des huiles exotiques qui sont à la base de la thérapeutique de la lèpre (huile de chaulmoogra, etc.) ; en effet les carbures correspondants à l'alcool hydnocarpique et à l'alcool chaulmoogrique sont respectivement l'undécylcyclopentène et le tridécylcyclopentène donnés par les formules I et II.



On peut donc envisager d'obtenir par synthèse à partir du cyclopentène, dont le dicyclopentadiène présent en proportions relativement importantes dans les fractions légères de goudron de houille constitue une matière première facilement accessible, des corps présentant des propriétés spécifiques dans la thérapeutique de la lèpre.

Par ailleurs, nous voulions examiner en même temps l'influence de la chaîne latérale sur la viscosité des carbures obtenus. Disons tout de suite que cette viscosité n'augmente que faiblement lorsque la chaîne s'allonge. Par contre, la stabilité chimique des carbures obtenus diminue nettement vis-à-vis de l'action combinée de la lumière et de l'oxydation atmosphérique au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne : alors que le *n*-décylcyclopentène a pu être obtenu parfaitement incolore et se conserve de façon satisfaisante, ses homologues supérieurs s'altèrent facilement et très rapidement.

La préparation de ces carbures a pu être réalisée simplement par la méthode suivante : on fait agir le Δ , chlorcyclopentène sur le dérivé organomagnésien correspondant au nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale qu'on veut obtenir.



Dans les préparations que nous avons réalisées, le radical H est successivement *n*-décyle, *n*-tétradécyle, *n*-hexadécyle, *n*-octodécyle, camphane. Il y a lieu de noter que plus la chaîne est longue plus l'amorçage de la formation du dérivé organomagnésien est difficile.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Δ_2 -chlorcyclopentène. — On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec dans du cyclopentadiène fraîchement préparé et refroidi à -10° . Après séparation on distille (Eb.₁₀: 40° - 42°) et on utilise immédiatement.

Préparation des carbures.

1° *n*-décylcyclopentène $C_{11}H_{18}$. — Le bromure de *n*-décyl (Eb.₁₁: 119°) a été préparé suivant la technique indiquée dans *Synthèses organiques* (Masson, édit.; 1935, pages 182-183): l'alcool *n*-décylique pur est traité par l'acide bromhydrique en présence d'acide sulfurique. Le dérivé organomagnésien se fait facilement à partir de 45 g de bromure et 5 g de magnésium dans 200 cm³ d'éther anhydre; la réaction amorcée par un cristal d'iode est terminée après addition totale des réactifs par chauffage de 30 minutes au bain-marie. On refroidit alors par un mélange de glace et de sel et on ajoute goutte à goutte en 30 minutes, la réaction étant très violente, 20 g de Δ_2 chlorcyclopentène; l'addition terminée, on porte progressivement à ébullition maintenue 10 minutes, puis on laisse refroidir. On décompose ensuite par addition d'acide chlorhydrique et de glace, on lave 5 fois à l'eau, sèche sur chlorure de calcium, chasse le solvant et rectifie.

Le produit qui passe entre 150° et 160° sous un vide de 12 mm est impur et se colore presque instantanément à l'air. Après deux redistillations on obtient un liquide fluide incolore, presque inodore et ne se colorant plus à l'air et à la lumière (Eb.₁₀: 148° - 151°), rendement 52 0/0.

Analyse. — Calculé Σ C 86,5 H 18,5 Trouvé C 86,25 H 18,8

2° *n*-tétradécylcyclopentène $C_{15}H_{22}$. — Le bromure *n*-tétradécyle et le magnésien ont été obtenus comme les homologues inférieurs.

On obtient avec un rendement de 15 0/0 et après redistillation un carbure semi-solide instable (Eb.₁₀: 190° - 192°).

Analyse. — Calculé C 86,4 H 18,6 Trouvé C 85,7 H 18,0

3° *n*-hexadécylcyclopentène $C_{17}H_{24}$. — Le carbure obtenu comme précédemment est un liquide visqueux se prenant en masse et fondant à température ordinaire encore moins stable que le précédent (Eb.₁₀: 192° - 195°), rendement 17 0/0.

Analyse. — Calculé C 86,3 H 18,7 Trouvé C 86,0 H 18,1

4° *n*-octodécylcyclopentène $C_{19}H_{26}$. — Corps fondant vers 20° , très instable (Eb.₁₀: 210° - 215°), rendement 13 0/0.

Analyse. — Calculé C 86,2 H 18,7 Trouvé C 86,0 H 18,1

5° Camphanecyclopentène. — Le chlorure de bornylmagnésium se fait à partir du chlorure de bornyle (chlorhydrate de pinène) selon la technique de Bousset (2) à partir de 36 g de chlorure, 4,8 g de Mg et 200 cm³ d'éther anhydre. On ajoute en refroidissant à -10° , 20 g de chlorcyclopentène, ce qui provoque une violente réaction; après addition, on chauffe 10 minutes au bain-marie et traite comme précédemment.

On distille deux fois; le produit obtenu est peu stable et verdit peu à peu (Eb.₁₀: 150° - 160° , souillé d'un peu de dibornyle), rendement environ 10 0/0.

L'analyse ne donne pour cette raison pas de chiffres satisfaisants.

Nos travaux se poursuivent par la synthèse d'autres carbures dérivés du noyau cyclopentane.

Nous remercions la Compagnie des Mines de Béthune qui a bien voulu nous procurer le dicyclopentadiène utilisé dans ces recherches.

ERRATA

Par suite d'une erreur de mise en page, des interversions se sont produites dans l'impression de la conférence : « Nouveaux Composés Acétyléniques Industriels » de M. PIGANOL (*Bulletin* n° 9-10, septembre-octobre 1942, p. 749).

Pour rendre le texte intelligible et le rétablir dans l'ordre logique, il faut lire l'article dans l'ordre suivant :

1° Du début, jusqu'à la page 753; quatrième ligne (incluse);

2° puis reprendre la lecture à la dernière ligne de la page 754, pour la poursuivre jusqu'à la page 755, quatrième ligne avant la fin (incluse);

3° se reporter alors à la troisième ligne de la page 754, qu'on lira jusqu'à l'avant-dernière ligne;

4° se reporter à la page 753 cinquième ligne, et lire jusqu'à la page 754 deuxième ligne incluse, et continuer au bas de la page 755 (troisième ligne avant la fin) jusqu'à la fin de l'article.

E. CANALS et P. PEYROT : Sur la lumière diffusée par les milieux troubles. (*Bull. Soc. Chim.*, 1942 [5], 9).

Page 759, ligne 56, lire : $\rho = 0,03\%$, au lieu de : $c = 0,032$;
ligne 59, lire : $\rho = 0,013$, au lieu de : $c = 0,013$.

Page 760, ligne 8, lire : $\rho = 0,232$ et $0,135$, au lieu de : $c = 0,232$ et $0,135$.

AVIS

BI-CENTENAIRE DE LA NAISSANCE DE LAVOISIER

Avec la participation de la SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE, de la SOCIÉTÉ DE CHIMIE-PHYSIQUE et de la SOCIÉTÉ DE CHIMIE BIOLOGIQUE, la SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE célébrera, le 11 Juin prochain, le bicentenaire de la naissance de l'illustre fondateur de la Chimie.

Au cours de cette commémoration très simple et compatible avec les circonstances actuelles, diverses lectures seront faites sur la vie, l'œuvre de LAVOISIER en physique, en chimie, en biologie, en agronomie et sur ses successeurs immédiats par MM. G. BERTRAND et M. JAVILLIER, Membres de l'Institut; MM. DARMOIS, JOLIBOIS et POLONOVSKI.

LES CONSTITUANTS CHIMIQUES DES LIGNITES

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France, le 8 Mai 1942

par M. H. BRUSSET

Ancien élève de l'École Normale Supérieure, Assistant à la Sorbonne

Les circonstances économiques actuelles ont amené notre pays à intensifier la production des combustibles de son sol et de son sous-sol.

Jusqu'ici, à côté d'une production houillère importante, mais nettement insuffisante, on ne pouvait noter que de très faibles extractions d'autres combustibles minéraux tels que gaz naturels, pétroles, bitumes, schistes bitumeux et lignites. Pour certaines mêmes de ces catégories, la production était insignifiante.

Les lignites qui fournissaient le plus fort tonnage de ces combustibles minéraux arrivaient à peine à une extraction d'un million de tonnes.

Aujourd'hui, on s'efforce d'en augmenter l'utilisation et de valoriser ces réserves de carbone minéral dont les estimations varient, dans d'assez larges limites, entre 1 à 10 milliards de tonnes pour notre seul pays.

Par ailleurs, les lignites constituent vraisemblablement dans le monde les plus fortes réserves de combustibles minéraux (principalement aux Etats-Unis).

Il était donc logique d'étudier l'aspect scientifique du problème en approfondissant la connaissance de la structure chimique de ces substances. Les progrès réalisés entraîneront à plus ou moins brève échéance une utilisation plus rationnelle de la matière ; enfin, la connaissance de cette structure a toujours son intérêt scientifique propre. Ces recherches scientifiques connaissent actuellement d'ailleurs une période d'activité tant à l'étranger qu'en France.

Les ouvrages d'ensemble sur la question, tous de langue étrangère, datent déjà d'une dizaine d'années au moins. Aussi, en attendant qu'un ouvrage vienne combler cette lacune en France, nous nous sommes proposés d'exposer succinctement l'état actuel du problème, en indiquant particulièrement les progrès réalisés depuis la publication des traités d'Erdmann et Doich, de Fuchs et de Stadnikoff.

Généralités.

Les lignites sont des combustibles fossiles solides, d'âge secondaire et tertiaire. Il faut d'ailleurs laisser à cette définition une certaine souplesse : tous les charbons secondaires ne sont pas des lignites : il suffit de citer les anthracites du Tonkin qui sont du sommet du trias.

La classification des combustibles solides en houilles, lignites et tourbes pour la catégorie des charbons est la classification courante industrielle. Elle a pour base des caractères macroscopiques et chimiques.

Les lignites ont des aspects extérieurs très différents comme on peut s'y attendre, vu leurs différences d'âge, de formation et d'évolution. On en trouve qui, comme dans les Landes, à Hostens, sont brun mat, terreux et contiennent des débris végétaux importants et d'autres, comme ceux de Fuveau près de Marseille, qui sont noirs et rappellent la houille. On peut donc prévoir des constitutions très variables suivant le lignite considéré.

Jusqu'ici, les essais ont surtout porté sur la détermination du pouvoir calorifique, la teneur en matières volatiles et l'analyse élémentaire. Ce sont généralement les seules indications chimiques couramment fournies sur un combustible, peut-être parce que les plus directement utilisables ou les plus commodes à déterminer : un combustible étant généralement brûlé ou distillé.

Pourtant il y a longtemps que l'on a constaté combien ces indications sont insuffisantes. D'une part, la teneur en matières volatiles et l'essai de carbonisation ne donnent que des valeurs très relatives, d'autre part, des nombres égaux donnés par des essais peuvent correspondre à des corps assez différents (1).

Ainsi, des analyses élémentaires identiques de la matière organique peuvent correspondre à des lignites brillants et à des lignites terreux.

Nous rappellerons que des classifications chimiques ont été basées sur l'essai de carbonisation.

a) Le congrès international du Canada utilise le « fuel ratio » qui est le rapport du carbone fixe à la teneur en matières volatiles.

b) Le congrès de 1913 utilise les tableaux de Campbell qui portent sur les pourcentages d'eau, de matières volatiles et de carbone fixe.

Si l'on veut mieux prévoir et comprendre les phénomènes, il faut vraiment pénétrer plus profondément la constitution chimique. C'est ce tour d'horizon que nous allons faire. Nous laisserons de côté tout ce qui est chimie de transformation du lignite et nous étudierons les « constituants chimiques ».

La séparation des constituants se fait par l'action de corps capables de dissoudre une partie plus ou moins importante du combustible.

Ces réactifs sont de deux sortes :

1° Les solvants organiques qui ne dissolvent généralement qu'une faible partie de la substance, de l'ordre de quelques pour cent ; j'excepte le cas des pyropissites. Par évaporation du solvant, on obtient le *bitume*.

2° Des liqueurs salines ou alcalines qui donnent des solutions brunes d'« humates » d'où une conversion acide précipite les « acides humiques ».

Il subsiste un résidu souvent important d'insolubles l'« humine » mélangé des parties minérales qui, par calcination, donnent les « cendres ».

Enfin, notons qu'une quantité d'eau souvent abondante se trouve dans le lignite.

Eaux et cendres.

Les « cendres » sont le résidu de la partie minérale après calcination ; cette partie est souvent malheureusement abondante en France. Elle joue d'ailleurs parfois un rôle important dans le comportement du combustible, en particulier à cause de la présence initiale de pyrite de fer, qui facilite l'oxydabilité du combustible et accroît la teneur en soufre des goudrons et des gaz de pyrogénéation (20).

On les détermine par calcination et l'on obtient alors le résidu de la partie minérale et des sels minéraux organiques tels que les humates de calcium. Follmann a également proposé de séparer la partie minérale par des traitements à l'acide chlorhydrique puis à l'acide fluorhydrique dilué (2).

De même, on trouve toujours de l'eau chimiquement libre et parfois en assez grande quantité. Les acides humiques et les humates de calcium jouent un rôle dans l'adsorption et la présence d'une partie au moins de cette eau.

La présence d'eau est généralement défavorable pour l'utilisation du combustible ; toutefois, pour le briquetage du lignite qui est fort répandu en Allemagne, une notable teneur en eau, de 12 à 20 0/0, est nécessaire et son rôle s'explique par des phénomènes de capillarité : la teneur en acides humiques doit dépasser 25 0/0. Les acides humiques doivent être libres et non à l'état d'humates comme le montre les expériences faites avec un même lignite avant et après traitement par l'acide chlorhydrique (3).

Voici quelques chiffres donnant un ordre de grandeur de l'eau et des cendres présentes dans quelques lignites (4).

Lignite brut	Eau 0/0	Cendres 0/0
Fuveau	8 à 9	6 à 20
Bagnols	20 à 30	8 à 30
Minervoix	2 à 10	22 à 45
Laluque	55	20

Le lignite se présente comme un gel de structure spongieuse avec des inclusions organisées et d'ultra microscopiques capillaires ; les sections de ces capillaires sont de même grandeur que celles des gels de silice (5).

L'hygroscopicité du lignite dépend non seulement de la structure capillaire, mais aussi de sa teneur en humate de calcium (6). Ainsi, le même lignite, après un séjour de cinquante jours au-dessus d'acide sulfurique à 50 0/0 conserve encore 12 à 14 0/0 d'eau, alors qu'il n'en contient plus que 9 à 10 0/0 pour une même durée d'expérience lorsqu'il a été privé d'humates. Même séché à l'air, un lignite peut encore contenir dans les 10 0/0 d'eau (7).

L'étude de la déshydratation isobare des lignites et de diverses substances humiques (humine, acides humiques et humates) a montré une déshydratation régulière sauf avec les humates de métaux trivalents : aluminium et fer ferrique ; ce qui fait supposer une constitution particulière pour ces humates (8).

L'étude isotherme des tensions de vapeur d'eau pour diverses quantités d'eau dans le lignite, la lignine, les acides humiques et l'humine montre une nette parenté de propriétés de ces corps, donc parenté de nature (9).

Avec l'aide des rayons X, on a étudié les contractions subies par le lignite lors de sa déshydratation (10). Pour cela, on re crée la position de taches corres ondant

à certaines impuretés minérales. On a constaté que la diminution de volume est presque égale au volume de l'eau qui est partie.

Les constituants organiques.

La substance organique des lignites est classée en bitumes, acides humiques et humine.

Donnons tout d'abord quelques valeurs montrant l'importance relative de ces groupes pour quelques lignites.

Lignite sec (9)	Cendre	Bitume	Acide humique total		humine
			acide humique libre	humate de calcium	
Oberlaunitz	6,1	18	37	29	14,9
Kassel	6,7	24,0	19	11	39,3
Halle	15,5	26	7	10	41,5

Comme on peut le voir, ces teneurs sont très variables avec l'échantillon choisi; alors que les lignites précédents sont relativement riches en bitume, un lignite de Moscou (7) ne contient que 2 à 3 0/0 de bitume, et d'autres sont encore moins riches, par contre, un lignite très bitumeux de Sara Bossi (Italie) en contient 46 0/0 (d'ailleurs entièrement formé de résine) et des pyropissites allemandes 58 et même 69,5 0/0 de bitume (24).

De même, des lignites sont totalement solubles dans les lessives alcalines étendues (lignite de Wellnitz), alors que d'autres le sont peu (lignite de Kaaden (11), de Valdonne).

Alors que les lignites terreux d'Allemagne moyenne ont 30 à 60 0/0 de soluble dans les solutions chaudes de carbonate de sodium et sont presque totalement solubles dans les solutions chaudes de soude, les lignites brillants de Haute-Bavière n'ont que 1,4 0/0 de soluble dans le carbonate et un tiers seulement dans la soude (12).

Nous avons obtenu des résultats analogues au laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne en comparant les lignites terreux d'Hostens (Landes), qui ont le tiers au moins de leur substance organique soluble dans l'ammoniaque, aux lignites brillants du bassin de Bagnols qui n'ont que quelques centièmes de leur matière organique dissouts dans les mêmes conditions.

En général, les lignites peu évolués sont beaucoup plus solubles dans les liqueurs alcalines que les lignites brillants. Cette solubilité, au moins partielle, des lignites dans la soude explique la coloration brune que prennent les solutions alcalines à leur contact, coloration qui a servi à distinguer les houilles des lignites.

La substance organique contient principalement du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et généralement de l'azote et du soufre. Le constituant qui a le plus grand pourcentage est le carbone; mais le plus important par les propriétés qu'il confère à la substance est l'oxygène, qui s'y trouve d'ailleurs en quantité relativement abondante.

La teneur en azote varie entre 0,4 et 2,5 0/0; la teneur en soufre peut dépasser 5 0/0. La composition d'un lignite pauvre en bitume est de 60 à 65 0/0 de carbone et de 5 à 6 0/0 d'hydrogène. La teneur en carbone croît avec celle en bitume et le degré d'évolution du combustible. La teneur en hydrogène croît également avec celle en bitume.

Voici d'ailleurs quelques exemples :

Pour un lignite russe (7) on a trouvé :

$$C: 67,1 - H: 4,6 - N: 1,1 - O + S: 27,2 - \frac{C}{H} = 14,5$$

Pour quelques lignites allemands (11) :

Nature	Origine	C	H	O + N + S
Bois fossile	Laubach Halle	57,62	6,07	36,31
Lignite terreux	Ammendorf	65,16	6,67	28,17
Lignite commun	Schönfeld	69,82	5,90	24,28
Lignite picéux	Pensberg	73,47	4,89	21,64
Lignite brillant	Meissner	89,03	4,56	6,41
Pyropiasite		77,07	12,60	10,32

Le bitume.

On l'extrait par dissolution dans des solvants organiques; le solvant le meilleur est le mélange à volumes égaux d'alcool éthylique et de benzène, comme le montre

les quelques essais suivants (le pourcentage de la substance extraite est calculé sur le lignite, déduction faite de l'eau et des cendres) :

Lignite (13)	Solvants			
	alcool éthylque- benzène	acétone	alcool méthylque- acétone	benzène
Sala bossi	16	16,6	18	11
Gualdo Cattaneo	2	1,6	1,8	1
Valdarno bianco	13	13	14	8
Pulei	7	3	5,6	1
Baccu Abbis.....	3	0,7	1,3	0,5

L'extraction qui se fait généralement au Soxhlet dure assez longtemps, de 10 à 20 heures.

On a également utilisé la dissolution sous pression : dissolution à l'autoclave ; ainsi qu'un autre groupe de solvants organiques : la pyridine et quelques homologues ;

Le bitume extrait est une substance noire ou brun noir à cassure conchoïdale ; on considère qu'elle est formée du mélange de deux constituants : la cire de lignite et la résine de lignite.

Leur séparation se fait par dissolution sélective basée sur la propriété qu'a la résine d'être plus soluble que la cire dans un certain nombre de solvants organiques (comme par exemple l'éther).

On prend comme définition de la cire la partie du bitume insoluble dans l'éther, et de la résine ce qui se dissout dans l'éther.

Pour le bitume, comme pour la cire et la résine, la délimitation du groupe considéré dans un combustible dépend du solvant choisi, car le choix du solvant a une importance sur le pourcentage de substance dissoute. Il en résulte une certaine difficulté à délimiter et séparer ces diverses fractions.

Bitume ou substance humique (14) (7). — On constate assez souvent que sous pression et à température un peu élevée (160°-200°), le benzène a un plus grand pouvoir dissolvant qu'à température ordinaire ou même que le mélange benzène-alcool. Certains auteurs ayant constaté un très léger dégagement gazeux lorsqu'on chauffe un lignite au dessus de 100° à 200° préfèrent ne pas dépasser 100° dans le traitement, afin de ne pas altérer la substance mère.

On a également comparé les produits extraits par le mélange benzène-alcool et ceux extraits ensuite sous pression par le benzène, en particulier, certains auteurs pensèrent que l'accroissement de produits dissouts était dû à une mise en solution d'un peu d'acides humiques. Il semble avec Stadnikoff que les produits ainsi dissouts sont plutôt des résines. On se base pour ces résultats sur l'analyse élémentaire et l'étude des groupes acides et phénoliques.

Toutefois, même avec des extractions faites à température peu élevée, on risque de dissoudre avec le bitume une petite quantité de substance humique, car il existe une fraction d'acides humiques qui est soluble dans l'alcool et le mélange benzène-alcool : c'est l'acide hymatomélanique, et de plus on a montré, qu'en présence de bitume, la solubilité des acides humiques dans l'alcool ou le benzène se trouve accrue (19).

Inversement, l'action successive de divers solvants montre combien il est difficile d'enlever tout le bitume d'un lignite ou plutôt de savoir quand tout le bitume est enlevé.

La constitution des extraits en cire et résine varie non seulement avec l'origine du bitume mais encore dans de larges proportions avec le solvant utilisé comme le montre les quelques résultats suivants :

	C = cire		R = résine			
	Solvants					
Lignites (13) (italiens)	benzène		benzène alcool éthylque		acétone CH ₃ OH	
	C	R	C	R	C	R
Caldo-Cattaneo.....	78	22	72	28	42	58
Baccu Abbis.....	33	67	35	65	48	52
Valdarno-bianco.....	0	100	0	100	0	100

Propriétés du bitume. — Le bitume est une substance fondant vers 90° donc voici quelques caractéristiques :

Lignites	Point de ramollissement	Indice d'acide	Indice d'iode	Indice de saponification	Indice d'éthérification
Galdo Cattaneo	75	51	53	123	72
Baccu Abbis	104	17	76	166	149
Halle	82-84 (point de fusion)	27		71-75	

Chaleur de combustion : 9840 à 9920 calories (21).

Le bitume, d'après les travaux de Holde, se compose d'une partie soluble dans l'éther de pétrole — ou bitume huileux — et d'une partie insoluble — ou bitume ferme.

La teneur en bitume ferme décroît lorsque le degré d'évolution du charbon augmente, ainsi un bitume de lignite bohémien contient :

42 0/0 de bitume huileux et 58 0/0 de bitume ferme tandis qu'un charbon « Backkhole » très gonflant de « Thyssen » ne contient plus que 32 0/0 de bitume ferme.

Le bitume huileux possède le pouvoir fondant et agglomérant dans la cokéfaction; le bitume ferme, le pouvoir de gonflement. De plus, le bitume ferme, des lignites à un point de décomposition assez bas. Plus le point de décomposition du bitume ferme est voisin du point de ramollissement du charbon, plus le coke est de bonne qualité. Aussi, assez souvent, le lignite donne un coke non aggloméré (15).

Certains lignites ne présentent qu'une très faible partie de bitume soluble dans l'éther de pétrole : tel est le cas d'un lignite sibérien (16) et du lignite d'Hostens.

La résine.

L'un des constituants du bitume est la résine de lignite : c'est une substance chimiquement mal connue; elle a l'aspect d'une colophane brune.

Elle est plus soluble dans les solvants organiques que la cire et a une teneur en oxygène généralement peu élevée.

Il y a deux sortes de résines :

a) La résine de bitume que l'on extrait du bitume par l'éther.

b) La résinite : résine pure en gouttelettes (17) que l'on peut apercevoir dans la masse du charbon.

Des inclusions de résine (résinite) dans des charbons américains ont donné :

79,6 de C — 10,36 d'H — 8,94 d'O, soit $C_{14}H_{10}O_4$, avec un très faible indice d'acide et d'éther qui fait penser à des « résènes ». La formule trouvée est assez voisine de celle d'un acide isolé de l'ambre : $C_{14}H_{10}O_4$.

On a également isolé la stérine.

On pense que la résine est en général constituée par un mélange de substances non saponifiables et d'acides résiniques libres ou éthérifiés : mais l'analyse n'en a jamais été beaucoup poussée.

Notons toutefois l'étude détaillée d'une résine de lignite allemand (17 bis).

On en a isolé une résine.

C : 76,42 — H : 10,25 — O + S] + N 13,33

Une partie importante de la résine soluble dans l'éther de pétrole est formée de polyterpènes $(C_5H_8)_n$.

On a également isolé un isomère de l'oxyallobétuline $C_{30}H_{40}O_6$, une cétone : la 4-isopropylène-cyclohexanone $C_{10}H_{16}O$ caractérisée par sa semicarbazone et trois alcools $C_{10}H_{18}O_2$ et $C_{10}H_{16}O_2$ qui seraient la bétuline $C_{30}H_{40}(OH)_6$, l'allobétuline $C_{30}H_{40}O(OH)_6$, et l'oxyallobétuline $C_{30}H_{40}O_6$, caractérisés par leurs propriétés, leurs acétates et leur comparaison avec les produits synthétiques ci-dessus désignés.

On a étudié le rôle de la résine dans la formation des constituants du goudron.

Le distillat d'une résine a par exemple donné 83 0/0 d'huile insaponifiable, 4 0/0 de phénols, 3 0/0 d'acides, de l'eau et quelques fractions volatiles perdues.

Ainsi, la résine n'apparaît pas comme un constituant donnant naissance à la majeure partie des phénols. Par contre, Steinbrecher dit qu'elle donne un goudron sans paraffine mais riche en créosote (17).

L'étude des lits très minces et des petites particules et gouttelettes de résinite a été utilisée pour obtenir des indications sur la température atteinte lors de la formation des charbons.

Ainsi la température de décomposition thermique de la résine n'a pas été dépassée (18), mais la température de ramollissement a été atteinte lorsque la résine se trouve en gouttelettes. Il resterait à savoir si les températures que l'on détermine à la pression ordinaire et qui sont respectivement situées vers 350 et 250° ne sont pas sensiblement modifiées aux pressions atteintes lors de la carbonisation.

Cire.

A côté de la résine se trouve la cire de lignite. C'est une substance brune dont la constitution chimique est beaucoup mieux connue : c'est même le constituant du lignite le mieux connu. •

Elle est formée d'acides gras supérieurs, libres ou étherifiés dans des alcools supérieurs.

La cire de lignite, souvent connue sous le nom de « Montanwachs », a une certaine importance industrielle; elle est extraite en Allemagne et un peu en Bohême; on en a produit jusqu'à 15.000 tonnes par an. On la purifie pour le commerce en distillant le bitume en présence de vapeur d'eau surchauffée et en blanchissant parfois le produit par des oxydants, ce qui fait apparaître des paraffines et des cétones comme la « montanone ». Cette cire a des caractéristiques qui la rapprochent de la cire de Carnauba.

Les lignites traités industriellement en vue de l'extraction de la « cire » contiennent au moins 8 0/0 de bitume avec 15 0/0 d'eau, normalement 11 à 12 0/0 de bitume, parfois 25 0/0 et très exceptionnellement jusqu'à 70 0/0.

Examinons la constitution chimique de la cire non « raffinée ».

Elle contient des acides et des alcools. Les proportions relatives sont, dans le lignite italien de Mercure :

Acides	78
Alcools.....	14,5
Substances neutres	7,5

Les alcools ont fait l'objet de quelques études.

Pschorr et Pfaff ont trouvé :

L'alcool tétracosanolique	$C_{24}H_{50}O$	$t_f = 83^\circ$
cerylique.....	$C_{25}H_{52}O$	$t_f = 79^\circ$
myricylique	$C_{26}H_{54}O$	$t_f = 88^\circ$

(t_f = température de fusion).

Un peu plus tard, Tropsch a trouvé dans un lignite rhénan à côté d'alcool myricylique une forte quantité d'alcool en $C_{24}(H_{50}$ ou $H_{52})O$, et n'a pas trouvé d'alcool en C_{22} et en C_{26} .

Fuchs indique d'après Pschorr et Pfaff 17 0/0 d'acides libres et 53 0/0 d'éthers, soit 45 0/0 d'acides et 25 0/0 d'alcools aliphatiques.

L'étude des acides amène à penser qu'on est en présence d'un mélange d'acides gras normaux supérieurs dont la détermination a fait l'objet de longues recherches minutieuses sans que l'accord ait été fait sur les résultats obtenus.

Les derniers travaux sont ceux de Tropsch (26), de Holde (27) et de leurs collaborateurs. Tropsch trouvait des acides à nombre impair d'atomes de carbone dans la molécule allant de C_{21} à C_{25} et surtout en C_{23} , alors que Holde trouvait un nombre pair d'atomes de carbone.

Dans son dernier travail sur la question, Holde fabriqua les acides synthétiques pairs et impairs jusqu'en C_{24} et par l'étude des points de fusion des acides pairs et des mélanges d'acides synthétiques et naturels, il montra que les acides naturels ont un nombre pair d'atomes de carbone. En effet, lorsqu'on mélange les acides naturels avec des acides synthétiques à nombre impair d'atomes de carbone, on constate une dépression du point de fusion.

Pendant ces recherches, Rackowski et Edelstein ont trouvé dans le bitume de tourbes les acides en C_{22} , C_{24} et C_{26} (22).

Depuis la publication de Holde, on ne trouve aucune réponse et aucun autre travail sur la question.

En résumé, après une série de travaux, il apparaît que les acides de la cire de lignite sont formés d'une série d'acides gras normaux homologues dont les propriétés voisines ont longtemps fait hésiter entre des acides à nombre pair ou impair d'atomes de carbone et qui semblent maintenant être formés des acides pairs de C_{22} à C_{26} , mais surtout du C_{24} . On a également indiqué dans certains cas des oxyacides.

La cire contient aussi dans l'insaponifiable des carbures d'hydrogène. Hübner a obtenu une paraffine ferme comme du decosane fondant à 52° - 53° . On a isolé également des hydrocarbures en $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{52}$ et $C_{28}H_{54}$ (11).

On a trouvé une cétone dans le montanwachs raffiné : la montanone fondant à 59° ,6 et à laquelle on attribue la formule $C_{24}H_{48}O$, soit $(C_{24}H_{48})_2CO$ (25), et que l'on ne trouve pas dans la cire brute.

A côté des cires et des résines, on a trouvé, dans certains cas (16), des substances très analogues à des acides humiques par la composition (teneur en carbone : 60 0/0; en hydrogène : 5,4 0/0; et méthoxylester et éther : 6 0/0 pour chaque environ) qui seraient solubles dans le mélange alcool-benzène et des alcools méthy-

liques et éthyliques. Dans d'autres cas, il semble (23) que les substances résineuses aient été à tort considérées comme des acides humiques solubles dans le mélange benzène-alcool et par conséquent extraits dans le bitume : la négation de leur caractère humique repose sur l'absence d'oxydryle phénolique. Dans le cas d'un bitume partiellement humique, il est à noter que son analyse diffère de la composition moyenne des bitumes avec les chiffres suivants : C 63,7 — H 5,5.

Ainsi, depuis 1931, des recherches ont eu lieu sur la liaison et l'état de l'eau dans le lignite, sur la distinction des parties résineuses et humiques du bitume et d'importants et très délicats travaux, d'ailleurs contradictoires, par Tropsch, et par Holde et leurs collaborateurs, sur l'identification des acides de la cire de lignite. Le dernier en date de ces travaux est un travail de Holde qui fait prévaloir ainsi ses idées sur le nombre pair d'atomes de carbone dans les acides gras normaux saturés qui contiennent entre 26 et 32 (surtout 28) atomes de carbone dans la molécule et qui forment la majeure partie de la cire de lignite.

Les acides humiques.

Ils constituent la partie du lignite soluble dans les liqueurs basiques ou salines après extraction du bitume.

Ce sont des corps généralement bruns contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, ainsi que très souvent de l'azote et du soufre. Ils présentent des poids moléculaires relativement élevés et sont doués de propriétés acides. On appelle généralement acides humiques des corps possédant les propriétés précédentes et tirés de substances très diverses, différentes des lignites.

On appelle parfois acides protohumiques des acides obtenus par actions douces de bases ou de sels; les acides humiques représentent d'une façon plus générale tous les composés de poids moléculaire élevé, à propriétés acides, tirés du lignite : par exemple par les alcalis concentrés, par l'acide azotique et après oxydation.

Pour extraire les acides humiques (protohumiques) on utilise :

a) Soit des liqueurs basiques :

1° Solutions aqueuses alcalines ne contenant pas d'azote, telles que des solutions de soude ou de potasse ;

2° Liqueurs contenant des bases azotées telles que la pyridine, les solutions ammoniacales, l'hexaméthylène-tétramine (28) en solution aqueuse à 6 0/0.

b) Soit des solutions salines : solutions de fluorure de sodium, de carbonate de sodium, de borax, etc. La propriété de permutation des cations chez les humates explique cette dissolution par un solvant neutre salin d'une partie du lignite. L'apparition d'ions calcium dans les solutions fait penser qu'une partie des acides humiques existe à l'état d'humate de calcium dans le lignite et la permutation en humate de sodium entraîne sa solubilisation.

Lorsqu'on fait varier la concentration du solvant, le taux d'extraction croît pour un même lignite, ce qui peut s'expliquer en admettant que l'augmentation de la basicité facilite, soit le départ d'acides préexistant à l'état libre ou dans des combinaisons labiles de sels et d'éthers, soit la décomposition chimique d'une substance plus condensée que les acides extraits. Toutefois, avec des lignites du Dakota, on a signalé un rendement maximum en acides humiques pour des solutions de soude de 2 à 4 0/0.

On sait que l'humine peut être dégradée par certains agents tels que les alcalis concentrés et les mélanges oxydants usuels en donnant des produits acides qui sont, eux aussi, appelés acides humiques.

L'utilisation de solvants azotés entraîne la formation d'acides plus riches en azote que ceux obtenus par un autre procédé d'extraction, ce qui fait penser que l'action de la base azotée est plus complexe. Cette fixation d'azote par le lignite sous forme autre que NH_4 atteint dans les expériences de Winter (29) près de la moitié de l'azote fixé par un traitement ammoniacal.

Pour certains auteurs, les acides humiques extraits par les solutions salines sont les seuls vrais acides protohumiques : les modifications produites par l'action des ions hydroxyles sur les acides humiques ont souvent été signalées. Récemment encore (30) un accroissement de solubilité dans certains solvants tels que le bromure d'acétylène, a été mis en évidence après traitement en présence d'ions OH . On a également constaté que les acides extraits par la soude et le carbonate de sodium ne sont pas les mêmes. Mais avec les extractions salines telles que celles aux solutions de fluorure de sodium, le rendement en acide est plus faible et l'extraction beaucoup plus lente.

Tous ces procédés donnent des humates dont on tire les acides par action d'un acide minéral étendu. Les acides humiques précipitent en donnant une masse gélatineuse ayant franchement les caractères d'un colloïde précipité.

Des lavages répétés en éliminent péniblement les substances étrangères absorbées telles que des sels minéraux.

Propriétés de ces acides.

Elles dérivent du fait que ce sont des corps de poids moléculaire élevé : ce sont des corps infusibles, très peu solubles et donnant avec l'eau des dispersions colloïdales.

Les particules humiques sont chargées négativement : ces colloïdes ont des propriétés adsorbantes qui jouent en particulier un rôle important avec les substances humiques du sol. En milieu alcalin, principalement, ces solutions présentent le caractère de protecteur de colloïdes. Le pH des sols d'acide humique de tourbe est de 3,8 environ (31).

Une très faible partie des acides humiques est soluble dans l'eau et forme l'acide fulvique ; une petite partie est soluble dans l'alcool et forme l'acide hymatomélanique (dont l'analyse élémentaire a montré une nette différence de constitution avec l'acide humique global). L'acide hymatomélanique est également soluble dans l'acétone. La pyridine dissout assez fortement des acides humiques. L'addition de petites quantités d'acide chlorhydrique dans l'alcool éthylique (31) ou l'alcool amylique (33) accroît le pouvoir dissolvant, par suite d'un processus classique de dégradation fréquemment utilisé pour l'étude de la lignine.

Les acides humiques ont été dans ces dernières années (34) (35) l'objet d'études aux rayons X, avec lesquels ils ne se comportent pas comme des corps totalement amorphes. Les spectres de poudre ont donné quelques anneaux de diffraction. Ces anneaux permettent de déterminer le système cristallin des acides humiques et les dimensions de la maille. De plus, en les comparant aux anneaux de diffraction de la poudre de graphite, on constate une nette parenté : ce qui fait penser à des molécules lamellaires par analogie avec la structure connue du graphite.

On a trouvé les mêmes interférences pour les acides naturels et ceux qui provenaient des phénols : par contre, les acides tirés des hydrates de carbone n'en ont pas donné.

Les premiers sont donc submicrocristallins tandis que les derniers sont totalement amorphes.

Les trois raies obtenues correspondent à des distances de plans réticulaires de 7 Å, 3,57 Å et 2,17 Å. La première est d'une intensité moyenne, la deuxième très forte et la troisième très faible.

Dans le cas d'un acide tiré des bruns de Cassel, on a trouvé deux autres raies très faibles correspondant à 1,72 Å et 1,52 Å.

Les raies particulièrement importantes du graphite d'indice 002 et 110/200 correspondant à 3,38 Å et 2,16 Å se retrouvent donc dans les acides humiques ainsi que dans la lignine où Jodl indique que l'on a trouvé les valeurs 3,76 et 2,10 Å.

La largeur des raies donne une hauteur de 8 Å correspondant à la raie d'indice 002 et une largeur de 25 Å, correspondant à la raie 200/110.

Pour ces mesures, on trace photométriquement la courbe de noircissement et on mesure la largeur des raies à l'endroit où le noircissement atteint une valeur égale à la moitié du maximum correspondant à la raie considérée on en déduit par la formule de Laue la dimension correspondante du cristallite. D'où une forme plate de molécule et de cristallite.

Cette forme de colloïde lamellaire est d'ailleurs en accord avec les remarques suivantes. La viscosité des solutions étendues est intermédiaire entre celles des colloïdes linéaires et celles des colloïdes sphériques : ces derniers ayant des solutions de viscosité très faible. De plus, le gonflement est inférieur à l'important gonflement des colloïdes linéaires et les colloïdes sphériques ne gonflent pas. Cette forme correspondrait d'après Sedletzky et Kunowsky (35) à trois couches de molécules pour la hauteur qui a une valeur 8,9 Å voisine de celle désignée par Jodl, et à une molécule pour la largeur qu'il trouve de 16,5 Å.

Constitution et propriétés chimiques.

Le problème de la constitution des acides humiques n'a été qu'entamé.

Tout d'abord, ce sont des corps composés essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène : ils contiennent souvent aussi de l'azote et du soufre : ces deux derniers éléments sont généralement attribués à des impuretés ; enfin, la combustion de ces acides laisse souvent, même après lavages et centrifugations répétées, un résidu solide de cendres correspondant à des éléments et des matières minérales, dont il est difficile de les purifier complètement. On obtient d'ailleurs des « acides humiques » à partir d'autres substances que les lignites : ainsi, à partir de la terre arable, de la lignine, des hydrates de carbone, de phénols et polyphénols, etc. Il n'est donc pas étonnant qu'un terme aussi vague renferme des corps de formules globales différentes.

En ne s'occupant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on constate que ces corps ont des teneurs en ces éléments de l'ordre de 60 0/0 pour le carbone,

4 0/0 pour l'hydrogène, 36 0/0 pour l'oxygène, ce qui donne une forte teneur en oxygène : ces acides sont plus riches en cet élément que le lignite dont ils proviennent, alors que le bitume et la résine sont moins riches en oxygène.

Voici quelques résultats d'analyse :

	C	H	O	N	S	Cendres
(36) Welmitz	56,3	3,9	37,97	1,0	0,8	0,1
Niederlausitz....	59,3	3,3		1,2	1,2	1,4
Lignite rhénan ..	62,26	4,71				6,08
Cassel	57,47	4,53				6,50
44) Gualdo Cattaneo.	63	4,09	28,89	2,15	1,84	

Pour un acide d'un lignite italien, C : 63 - H : (4,09) - O : (32,91); pour divers acides synthétiques (37), on a trouvé des formules : $(C_6H_4O_2)_x - (C_{10}H_{10}O_2)_x - (C_{12}H_{10}O_2)_x$; Oden (38) donne une formule $C_{10}H_{10}O_2(CO_2H)_x$ et Fuchs (39) : $C_{10}H_{10}O_2(CO_2H)_x(OH)_x(CH_2CO)_x$.

Ainsi, la constitution de l'acide varie avec l'origine mais, souvent, les acides naturels du lignite ont en gros une formule moyenne du genre $C_6H_4O_2$ ou $C_{10}H_{10}O_2$. Notons qu'on a donné pour les acides de certains lignites la formule $C_{10}H_{10}(OH)_x(OCH_3)_x$, soit $C_{10}H_{10}O_{11}$, assez différente des précédentes et ne contenant pas de carboxyle.

Non seulement, il y a des formules différentes entre les acides suivant l'origine, mais il y a une différence de constitution, pour un acide humique donné, entre la partie soluble dans l'alcool (acide hymatomélanique) et la partie insoluble.

Enfin, il y a le problème des éléments autres que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

La teneur en cendres est réduite par des lavages répétés et l'électrodialyse. Il n'est pas rare de voir utiliser dans les recherches des acides humiques à 1 ou 0,5 0/0 de cendres. L'acide humique qui n'a pas spécialement été purifié contient facilement quelques centièmes de cendres. Cette présence de cendres donne une assez forte indétermination sur la teneur en oxygène et aussi en carbone. Ce qui rend illusoire au moins 1 ou 2 des 4 chiffres donnés pour ces analyses.

Il y a également de l'azote et du soufre qui passent généralement dans les acides tirés des lignites et particulièrement des lignites français souvent assez riches en soufre. la teneur en ces éléments n'est souvent pas négligeable. On a signalé des acides contenant jusqu'à 5 0/0 de soufre, par exemple dans le cas d'une tourbe italienne (44).

La teneur en azote s'est souvent trouvée augmentée par l'extraction avec des solvants azotés.

Sven Oden signale toutefois que des purifications répétées ont permis d'abaisser la teneur en azote de l'acide qu'il a étudié. Très souvent, ces éléments, soufre et azote, sont considérés comme appartenant à des substances étrangères.

Fractionnement de l'acide.

On s'est également préoccupé de fractionner ce solide infusible et pratiquement insoluble, sauf dans les liqueurs basiques; ces caractères sont extrêmement gênants pour la caractérisation d'une espèce chimique, aussi Erdmann et Dolch, disaient-ils dans leur « Chimie du Braunkohle » que, selon toute vraisemblance, il s'agit d'un mélange compliqué qui pourrait de plus retenir adsorbés des corps organiques étrangers par suite de ses propriétés colloïdales.

Sven Oden distingue :

- a) L'acide fulvique soluble dans l'eau;
- b) L'acide hymatomélanique soluble dans l'alcool;
- c) L'acide humique résiduel (humussäure).

Simek (40) pratique par la suite le fractionnement suivant :

- a) Fraction soluble dans l'alcool et l'éther représentant 9,57 0/0 du mélange;
- b) Fraction soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther 6,09 0/0;
- c) Fraction insoluble dans l'alcool, soluble dans la pyridine 15,23 0/0;
- d) Résidu de 69,11 0/0 insoluble dans l'alcool et la pyridine.

Simek attribue la première fraction à une partie résineuse, bien que l'analyse élémentaire soit très voisine de celles des autres fractions humiques avec 65,09 0/0 de carbone.

Kreulen (42) fractionne la partie insoluble dans l'alcool en une partie soluble dans le phénol et une insoluble. Tous ces fractionnements n'ont guère fait de progrès.

Après le problème de la composition globale, examinons celui des *dimensions* (moléculaires ou micellaires).

Le poids équivalent est une grandeur directement accessible par des titrages : titrages acidimétriques divers et électrotitrimétrie; mais la détermination du poids moléculaire est un problème autrement délicat car on se trouve en présence de corps très difficilement solubles, souvent même insolubles, et infusibles. La notion de

poids moléculaire offre d'ailleurs des difficultés avec des corps dont l'état physique essentiel est un gel plus ou moins gonflé.

Des mesures de pression osmotique ont donné des valeurs de l'ordre de 2.500 chez certains et de 800 à 1.400 chez d'autres, mais l'étude de la constante de diffusion a donné des valeurs bien supérieures comprises entre 4.500 et 26.000 (37). Sven Oden déduit de mesures potentiométriques et conductimétriques une valeur de 1.600. Fuchs déduit de l'élévation du point d'ébullition de l'acétone un résultat compris entre 1.200 et 1.400 en opérant non pas sur l'acide humique qui n'y est pas soluble, mais sur un acide « nitrohumique » qu'il considère comme très voisin (43).

Des mesures de pression osmotique ont donné 1.200 - 1.400 et 800 pour l'acide hymatomélanique.

On a trouvé, par ces procédés, des valeurs inférieures pour l'acide hymatomélanique, les humates alcalins et pour les solutions alcalines de ces corps : ces résultats sont en accord avec le fait que l'acide hymatomélanique du fait de sa solubilité dans l'alcool fait prévoir des particules plus petites de même que pour les humates alcalins solubles dans l'eau (alors que les acides ne le sont pas).

Groupements atomiques caractéristiques.

Un nouveau pas dans la connaissance de ces corps devait être fait en mettant en évidence des groupements atomiques existant dans ces assemblages.

Les seuls groupements atomiques quantitativement mis en évidence sont des groupements oxygénés. On a dosé en effet les groupes acides carboxyliques, phénoliques, alcooliques et parfois méthoxyliques. L'étude de la théorie de la formation des combustibles à partir de la lignine a donné un intérêt particulier à cette dernière détermination.

Avant d'exposer les résultats obtenus, disons que l'accord n'est pas complet sur les méthodes de dosage des diverses acidités et sur le caractère de cette acidité. Les méthodes les plus employées sont le dosage des méthoxyles après méthylation au sulfate de méthyle ou au diazométhane ainsi que par $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH}$. Le titrage par la potasse alcoolique ou la baryte, la conductimétrie et la potentiométrie, le dosage de calcium ou potassium d'un humate, l'action de CO_2 sur les humates, l'action des acides humiques sur le mélange : acétate plus carbonate de calcium. Très souvent, les diverses méthodes ne concordent pas pleinement. Le dosage des méthoxyles, soit naturels, soit obtenus par méthylation, se fait par la méthode de Zeisel. Les résultats obtenus peuvent se traduire soit par le poids équivalent, soit par une formule partiellement développée par rapport aux groupes oxygénés comme nous en avons précédemment donné. C'est ainsi que l'on a obtenu, pour le poids équivalent d'acidité totale, des valeurs de l'ordre de 115, et pour la seule acidité carboxylique de 210 (44). On trouve souvent une importance à peu près égale pour les deux acidités, généralement un peu plus d'hydroxyles phénoliques que de carboxyles. Cependant, Stadnikoff (9) signale des acides à 7,7 0/0 de méthoxyle à fonction ester et 5,6 0/0 de méthoxyle à fonction éther. D'autres auteurs ont trouvé sur d'autres acides des valeurs différentes de celles-ci de 50 et parfois plus de 100 unités pour leurs poids équivalents. On a trouvé, sur des acides humiques tirés du lignite du Dakota (45), que les acides obtenus par des solutions de soude étaient moins riches en hydroxyles que ceux obtenus par le carbonate de sodium. La mesure des diverses acidités effectuée sur des combustibles naturels solides en a permis une classification. On appelle indice de carboxyle le nombre de mg de groupes CO_2H contenus dans un g de combustible pur, c'est-à-dire sans humidité et sans cendres. Cet indice vaut 5 pour les houilles et moins pour l'anthracite, entre 10 et 35 pour le lignite picéux, entre 35 et 50 pour le lignite xyloïde, 130 pour le turbo-ligneux, et 170 pour le lignite humique.

Toutefois, encore récemment, la possibilité d'attribuer l'acidité de ces corps à des groupes phénoliques activés a été indiquée (46).

Pour terminer cette question d'acidité, signalons que les acides humiques existent en partie à l'état libre dans le combustible comme le prouve la détermination de l'indice de carboxyle, et en partie à l'état de sel : humates (souvent humate de calcium) comme le montrent les deux phénomènes suivants : le taux d'extraction des acides est supérieur après traitement des combustibles par l'acide chlorhydrique ; d'autre part, en présence de solution de sels alcalins, des ions calcium passent dans la solution devenue brune à cause des humates qui s'y sont dissous par permutation de cations.

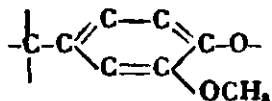
Sven Oden a trouvé pour l'acide humique et pour l'acide hymatomélanique des teneurs différentes en carbone et hydrogène ainsi que des poids équivalents différents ; mais, en 1935, Schelle, Schulze et Spandau (47), en utilisant des titrages potentiométriques et conductimétriques, trouvent des valeurs concordantes pour le poids équivalent de leurs acides humiques et hymatomélaniques : ils trouvent 150.

On a trouvé sur les acides un peu de méthoxyle : quelques millièmes, mais parfois beaucoup plus (48).

On a cherché à mettre en évidence d'autres groupes atomiques caractéristiques; ainsi, on a cherché à déterminer les noyaux benzéniques. Leur présence est certaine par suite des expériences suivantes:

La détermination de groupes phénoliques prouve l'existence de noyaux benzéniques. Il est vrai que l'on ne peut souvent affirmer s'il s'agit de phénols ou d'énols.

Les dégradations par l'oxygène et les oxydants ont permis d'obtenir des acides aromatiques et très peu de phénols: il semblerait donc que les noyaux porteurs d'hydroxyle phénolique soient détruits plus facilement que les autres. On les a donc également bloqués par méthylation et on a étudié la dégradation de ces acides méthylés: on a obtenu quelques centièmes de vaniline, ce qui conduit à admettre la présence de groupements:



Le rendement en vaniline est moins bon qu'avec la lignine (54).

La fusion alcaline et l'acide nitrique concentré ont également donné des dérivés aromatiques.

L'hydrogénation sous pression a donné des carbures cycliques et des phénols. L'hydrogénation douce à température ordinaire par l'amalgame de sodium d'une part, l'acide acétique et la poudre de zinc d'autre part, donne des produits ayant les propriétés des colorants de cuve et s'oxydant facilement (49).

Ainsi, se trouve bien établie la présence de noyaux aromatiques; mais on n'en connaît ni le pourcentage, ni les liaisons et ponts existant entre eux.

On n'a guère obtenu d'indications bien nettes sur les autres groupements.

Le groupe carbonyle (41) semble exister; des déterminations, par la phénylhydrazine ou-parabromophénylhydrazine, ont donné de 2 à 5 0/0 (44) de carbonyle. On suppose des groupes quinoniques par suite d'un dégagement d'azote lorsqu'on chauffe l'acide avec le carbonate de phénylhydrazine. Ubaldini et Siniramed (50) notent que les acides humiques artificiels diffèrent entre eux par le pourcentage des groupes oxygénés (carboxyle, carbonyle, hydroxyle). Ils constatent que les acides humiques tirés du sucre contiennent moins de carbonyle et de phénol que les acides tirés des phénols, mais plus de groupes carboxyle.

Rien de net pour la présence d'hétérocycles oxygénés et de doubles liaisons carbone-carbone.

Les carboxyles, hydroxyles phénoliques et carbonyles seraient dans le rapport 8, 7, 2 et représenteraient 85 0/0 de l'oxygène total (44).

L'action du brome et du chlore est complexe; l'hydrogénation n'a pas conduit au squelette hydrogéné de la molécule. Une hydrogénation douce a donné des corps à pouvoir tannant et facilement oxydables (49). Les bases, mêmes étendues, les dégradent comme le montre l'accroissement de leur solubilité dans le bromure d'acétyle et l'alcool éthylique (30).

Enfin, nous examinerons l'action de la chaleur sur ces corps: la pyrogénéation a souvent été étudiée pour pénétrer ce phénomène, si important industriellement pour les divers combustibles.

Oa constate, tout d'abord, un dégagement gazeux de CO_2 et H_2O , puis, entre 350° et 400°, commence la production des goudrons. Les acides humiques produisent relativement peu de goudrons. La pyrogénéation commence son effet dès 125°; Ubaldini (44) constata que les gaz, qui se dégagent, se composent jusqu'à 325° uniquement de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Le départ d'anhydride carbonique correspond à la diminution de l'acidité carboxylique; enfin, à 350°, tous les groupes carboxyliques et phénoliques n'ont pas encore disparu et il reste principalement des hydroxyles phénoliques. Stadnikoff et ses collaborateurs ont publié un peu avant l'étude d'Ubaldini le résultat de leurs travaux sur cette question (55). Leur désaccord porte surtout sur le comportement des hydroxyles phénoliques et sur la variation du départ des groupes oxygénés en fonction de la température.

Bien que cette question de la pyrogénéation des acides humiques ait été souvent étudiée, encore sur ce point les résultats ne sont pas concordants.

On a également examiné l'influence de la nature du lignite sur l'acidité des produits humiques. Stach a montré que les acides humiques perdent en partie leurs carboxyles lors du passage des lignites terreux aux lignites brillants, ce qui est lié à une diminution de la teneur en esters méthoxyliques obtenus après méthylation. Par contre, les valeurs d'éthers méthoxyliques correspondant aux oxyhydroxyles phénoliques ne sont pas modifiées. Lors de la transformation des lignites en houille, les carbonyles partiraient presque totalement, par contre les hydroxyles phénoliques subsisteraient.

A côté des acides, existent dans le combustible des humates: l'humate de calcium est cause de l'effritement des briquettes de lignite; il a, en particulier, des propriétés de permutation de cations importantes. Les humates alcalins sont solubles.

Notons que les acides humiques, ainsi que la pyrite des constituants minéraux mélangés à la substance organique du lignite, ont un rôle dans les propriétés d'auto-oxydation de ces combustibles qui peuvent conduire jusqu'à une auto-inflammation.

Les acides ont encore un pouvoir réducteur, des propriétés tannantes caractéristiques et des propriétés de « permutation ionique » utilisées pour leur préparation et dans l'industrie.

Leurs propriétés et ce que l'on sait de leur structure est considéré comme un net argument en faveur de la théorie de la formation des charbons à partir de la lignine.

L'humine.

Lorsque le lignite a été privé de son bitume et de ses acides humiques libres ou à l'état d'humates, il reste, mises à part l'eau et la partie minérale, une substance organique, l'humine, totalement insoluble et infusible et caractérisée par ces seuls caractères.

D'ailleurs, la limite entre les acides humiques et l'humine n'est pas très nette, car si l'on attaque le combustible avec des liqueurs alcalines, le rapport des quantités d'acide extrait et d'humine résiduelle varie avec la concentration.

Une fusion alcaline attaque plus profondément encore l'humine et donne des produits aromatiques oxygénés qui font penser à une substance organique à structure fortement condensée contenant des noyaux aromatiques et de constitution à peu près totalement inconnue.

En traitant un charbon par l'acide azotique, on en obtient des acides que l'on appelle aussi acides humiques ou acides nitrohumiques; dans ce cas, l'humine est attaquée.

En traitant un charbon bitumineux de Pittsburg (32) par de l'acide azotique étendu 0,1 normal pendant 2 jours, on obtient des acides humiques dont la teneur en hydroxyles phénoliques est relativement faible : le rapport $\frac{\text{OH}}{\text{CO}_2\text{H}} = 0,3 \text{ à } 0,4$, alors que les lignites allemands donnent des rapports variant entre 1 et 3. On obtient, à côté d'eux, un peu (10/0) d'acides solubles dans l'eau; on y a identifié l'acide benzène pentacarbonique et l'acide mellitique.

Toutefois, l'humine a un rôle important car son pourcentage dans le combustible croît lorsque l'incarbonisation du combustible croît; c'est le principal constituant des lignites évolués (charbons sub-bitumineux des Américains). Nous savons que les peptisations à température élevée vers 400° dans les huiles de goudrons et huiles phénoliques ont permis de les dissoudre, rendant ainsi de grands services pour l'hydrogénation des combustibles et faisant supposer pour cette substance un état colloïdal de micelles séparables par un peptisant convenable, tel que les huiles phénoliques, à température suffisante.

Dans un article récent (51), on a montré que l'humine provient comme les acides humiques de la lignine, par l'étude des courbes photométriques des diagrammes de rayons X pour la lignine, l'humine, les acides humiques et hymatomélaniques. Les auteurs obtiennent une brisure caractéristique ayant la même position sur les diagrammes. De plus, ils étudient l'eau absorbée par ces diverses substances; en particulier, ils tracent les isothermes où sont indiquées en abscisses les quantités d'eau fixées à 100 g de substance, et en ordonnées la tension de vapeur d'eau. Les courbes obtenues ont une forte analogie et permettent la comparaison des points de capillarité et de lyosorption.

Ils en déduisent divers processus d'incarbonisation et ne considèrent pas l'humine comme formée d'acides humiques polymérisés. Il y aurait diverses humines à lyopolarités différentes correspondant à des stades différents d'évolution: l'humine la moins évoluée étant la plus fortement lyopolaire, ce qui serait dû à des groupes oxygénés acides.

Les théories de la nature et de la formation de l'humine sont liées. Si la plupart des auteurs sont d'accord pour faire provenir l'humine de la lignine, le désaccord règne sur les rapports entre l'humine et acides humiques. Essentiellement, on trouve la théorie soutenue par Erdmann et Fuchs, qui voient dans l'humine un produit de polymérisation des acides humiques avec départ de carboxyle et formation de lactones, et celle qui ne voit entre les acides humiques et l'humine qu'une différence d'état colloïdal (52).

L'étude de l'humine présente des difficultés par suite de son insolubilité totale: il en résulte que, outre les cendres, des restes de lignine et de cellulose, plus ou moins transformées (présents surtout dans le bois fossile), des constituants d'origine sapropélieenne qui donnent naissance aux bogheads et peuvent s'y trouver en plus ou moins grande quantité, ainsi que de la résine insoluble dans les alcalis, restent mélangés à la substance humique.

Les arguments donnés pour une transformation chimique des acides humiques en humine par décarboxylation, anhydridation et formation de lactones sont: a solubilité dans les bases, le fait que les acides humiques ne repassent plus que

partiellement en solution après avoir été chauffés à 100°, et que chauffés à 250°, ils ne sont plus solubles qu'après chauffage dans les solutions alcalines ou les alcalis fondus; de plus, quelques lignites brillants ont montré un plus fort pourcentage en carbone que les lignites terreux; enfin, l'action de l'acétate de calcium n'indique pas dans les lignites brillants de carboxyles, ce qui serait en accord avec une nature cyclique.

Toutefois, ces caractères sont beaucoup plus qualificatifs que quantitatifs et peuvent s'accorder aussi avec une modification d'état colloïdal.

Par contre, les arguments suivants parlent en faveur d'un simple changement d'état colloïdal.

S'il y avait décarboxylation, l'humine aurait une plus forte teneur en carbone que les acides humiques et une acidité moindre. Or, Stach a trouvé les résultats suivants (34) :

Rappelons auparavant que nous appellerons A B C les fractions suivantes :

A acides humiques dissous par CO_2Na .

B acides humiques dissous par une solution de soude.

C humine insoluble.

	A		B		C	
Teneur en méthoxyle.....	16,25		16,01		15,84	
	C	H	C	H	C	H
1 Après méthylation au diazométhane.	67,6	— 4,65	67,9	— 4,70	68,8	— 4,97

Ces résultats sont donc très nettement en faveur d'une identité chimique entre ces groupes et, de plus, on a montré que le séchage à 100° des acides humiques entraîne une modification de solubilité due à un changement de propriétés colloïdales.

Lors du passage des lignites aux houilles, on constate que le caractère acide diminue : un charbon d'Osseg dont la substance organique contient 76 0/0 de carbone ne présente plus d'acide humique et son humine ne possède plus, après méthylation, qu'une teneur de 7,3 0/0 en OCH_3 .

La transformation de lignite terreux en lignite brillant serait due à des actions de pressions et non à l'action de la chaleur. Il existe des constitutions identiques dans les deux espèces de lignites. Le fait que le charbon brillant de Haute-Bavière ne commence à céder du CO_2 que vers 298°, alors qu'un lignite terreux en cède à 180°, s'explique par le fait que le premier a des humates de calcium, ce qui modifie les phénomènes de pyrogénéation, car les acides humiques des deux lignites commencent à se décomposer en CO_2 vers 180°.

Enfin, pour terminer cette étude des constituants chimiques du lignite et sans vouloir envisager ici les variétés particulières de ce combustible : pyropissite, dysodyle, jayet, nous indiquerons qu'il existe des charbons de formation mixte : humique et sapropélienne dans les lignites. La présence de constituants d'origine sapropélienne se décèle chimiquement par l'étude combinée de l'analyse élémentaire et de l'acidité. Le charbon type de sapropel est le boghead; l'étude qu'en ont fait Stadnikoff et ses collaborateurs a montré qu'il était formé de hauts polymères d'acides gras non saturés, corps dont on retrouve quelques quantités dans certains lignites.

Ainsi, à côté de la partie bitumineuse du lignite dont certaines fractions sont insolubles, et de quelques constituants, tels que la lignine et la cellulose, que l'on ne rencontre guère que dans le bois fossile et d'ailleurs plus ou moins modifiés, il existe une importante partie humique dont une fraction seulement en général est soluble dans les liqueurs alcalines.

Nous avons examiné les divers groupes de constituants que nous livre la mise en solution progressive des lignites. Il vaut mieux en effet parler de « groupes de constituants » que de « constituants » pour les produits ainsi séparés.

Pour pénétrer plus complètement la structure chimique du combustible, il resterait à examiner l'état physico-chimique de cet assemblage. Les phénomènes colloïdaux jouent un rôle essentiel dans les substances humiques; de plus, les dissolutions et peptisations des combustibles ont fait reconnaître le caractère de gel coagulé de ces corps en accord avec l'aspect macroscopique du vitrain.

Agde (53) traitant d'ailleurs la question principalement pour les houilles envisage l'humine comme un gel. Le bitume n'y serait pas fortement lié mais serait en « chémosorption » entre les micelles de ce gel. La fusion du combustible serait une peptisation très analogue à celle produite à chaud par la fraction du goudron primaire, à point d'ébullition élevé. Le charbon gras présenterait des micelles peu liés; ceux du charbon maigre seraient beaucoup plus fortement liés. Aussi, on aurait successivement lors de la pyrogénéation du combustible : fusion de bitume, solvation, puis peptisation.

Conclusion.

En résumé, nous avons montré que l'étude des constituants chimiques du lignite, qui est encore à ses débuts, peut déjà apporter d'utiles renseignements à côté de l'étude micrographique des constituants et des débris organisés du lignite.

Le premier grand problème du lignite envisagé de ce point de vue est la mise en solution de cette substance. C'est uniquement sur des mises en solution fractionnées qu'est basée la séparation et la caractérisation des « constituants chimiques ». Toutes les fois que nous sommes passés d'un groupe à un autre, nous avons vu les grosses difficultés qu'ont eu nos connaissances et les techniques actuelles à bien fixer les limites de ces groupes. Séparation de la cire et de la résine, constituants humiques du bitume et surtout distinction de l'humine et des acides humiques, sont des problèmes fondamentaux beaucoup plus débattus que résolus. D'ailleurs, il est naturel que des substances résineuses ou colloïdales à gros assemblages moléculaires soient particulièrement aptes à des phénomènes d'adsorption et d'entraînement réciproque.

A côté de ce problème se présente celui de l'étude des groupes : résine presque totalement inconnue et matières humiques dont les premiers domaines d'étude sont l'acidité et l'importance des noyaux benzéniques.

Ces deux problèmes sont d'ailleurs liés à celui, physico-chimique, de l'état colloïdal des substances humiques et du lignite.

Toutefois, les résultats obtenus permettent de caractériser à côté d'une importante substance humique des constituants cireux formés d'acides gras libres et estérifiés, dont certains ont été identifiés ainsi que des produits résineux. Ces derniers se distinguant nettement des substances humiques par le caractère de leur acidité et leur composition centésimale.

Par contre, dans la matière humique, le fractionnement des acides par l'emploi de solvants organiques n'a pas été jusqu'ici fécond et la distinction entre acides et humine ne doit pas être trop accentuée. L'étude aux rayons X a montré une structure submicrocristalline des acides dont les distances réticulaires ont des valeurs voisines de celles trouvées pour la lignine et le graphite. L'étude chimique a montré une structure aromatique avec des groupes acides, phénoliques, carboxyliques et méthoxyliques qui ont permis quelques formules très partiellement développées.

Ainsi, l'étude des constituants chimiques du lignite nous apporte déjà quelques renseignements sur la formation et la structure des combustibles solides; de plus, ses progrès nous permettent d'espérer une utilisation toujours plus rationnelle de ces sources de matières premières qui forment les plus importantes réserves de combustibles connues actuellement.

- (1) CASSAN, *Essai des Houilles* (Dunod, Paris, 1940), p. 46. — (2) W. FUCHS, *Die Chemie der Kohle* (Springer, Berlin, 1931), p. 163. — FOLLMANN, *Brennstoff-Chem.*, 1925, 8, 205. — (3) BLUM, *Braunkohle*, 1931, 30, 837 et 853. — Ch. BERTHELOT, *Chimie et Industrie*, 1941, 770. — (4) Ch. BERTHELOT, *Carburants et Lubrifiants Nationaux* (Dunod, Paris, 1941), p. 436. — (5) W. FUCHS, *Die Chemie der Kohle*, p. 160. — (6) UBALDINI et C. SENERAMEL, *Brennstoff-Chem.*, 1938, 19, 286. — (7) E. W. WOITOWA, *Brennstoff-Chem.*, 1936, 17, 201. — (8) B. G. SIMEK et J. LUDMILA, *Mitt. Kohlen-Forschungsinst. Prag.*, 1935, 2, 308. — (9) AGDE et SCHUREMBERG, *Brennstoff-Chem.*, 1942, 23, 63. — (10) SIMEK, *Mitt. Kohlen-Forschungsinst. Prag.*, 1935, 2, 254. — (11) FUCHS, *Die Chemie der Kohle*, p. 170. — (12) H. STACH, *Brennstoff-Chem.*, 1933, 14, 201. — (13) UBALDINI et ses collaborateurs, *Studi et Recherche sui combustibili*. — (14) STEINBRECHER, *Brennstoff-Chem.*, 1929, 10, 199. — (15) F. FISCHER, BROCHE et STRAUCH, *Brennstoff-Chem.*, 1925, 6, 33. — BROCHE et BAHR, *Brennstoff-Chem.*, 1925, 6, 349. — (16) G. STADNIKOFF et N. WIRISCHWILI, *Brennstoff-Chem.*, 1936, 17, 29. — (17) STEINBRECHER, *Brennstoff-Chem.*, 1935, 16, 293. — 17 bis S. RUHEMANN et H. RAUD, *Brennstoff-Chem.*, 1932, 13, 341. — (18) MUNCH, *Oil und Kohle*, 1934, 2, 564. — (19) ERDMANN et DOLCH, *Die Chemie der Braunkohle*, p. 123. — (20) SAVE DE BEAURECUEIL, Thèse: Aix-Marseille. — (21) ERDMANN et DOLCH, *loc. cit.*, p. 113. — (22) RAKOWSKI et EDELSTEIN, *Brennstoff-Chem.*, 1932, 13, 46. — (23) STADNIKOFF, *Brennstoff-Chem.*, 1936, 17, 270. — (24) ERDMANN et DOLCH, *loc. cit.*, p. 118. — (25) ERDMANN et DOLCH, *loc. cit.*, p. 117 et 300. — (26) TROPSCH et KREUTZER, *Brennstoff-Chem.*, 1932, 3, 49, 177, 193, 212. — TROPSCH et DILTNEY, *Brennstoff-Chem.*, 1925, 6, 65. — TROPSCH et KOCH, *Brennstoff-Chem.*, 1929, 10, 82-403. — STADLER, *Brennstoff-Chem.*, 1934, 15, 51. — TROPSCH et STADLER, *Brennstoff-Chem.*, 1934, 15, 201. — (27) HOLDE, BREYBERG et VOHRER, *Brennstoff-Chem.*, 1929, 10, 101, 124 et 1930, 11, 128, 146. — HOLDE, BREYBERG, *Brennstoff-Chem.*, 1934, 15, 311. — (28) SOUCI et SCHMIDT, *Brennstoff-Chem.*, 1937, 18, 21. — (29) K. WINZER, *Brennstoff-Chem.*, 1935, 16, 169. — (30) S. W. SOUCI et F. GEIS, *Brennstoff-Chem.*, 1941, 22, 25. — (31) ARNOLD, LOWRY, THIESSEN, *Fuel Sci. Pract.*, 1935, 14, 107. — (32) B. JUETTNER, R. C. SMITH et H. C. HOWARD, *J. Amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 2322. — (33) F. ZETTSCHKE et H. REINHART, *Brennstoff-Chem.*, 1937, 18, 393. — (34) R. JODL, *Brennstoff-Chem.*, 1941, 22, 157 et 256. — (35) SEDLETZY et KUNOWSKY, *Kolloid Z.*, 1935, 73, 90. — (36) ERDMANN et DOLCH, *Die Chemie der Braunkohle*, p. 118. — (37) R. JODL, *Brennstoff-Chem.*, 1941, 22, 82. — (38) SVEN QDEN, *Die Huminsäuren*, p. 102. — (39) FUCHS, *Brennstoff-Chem.*, 1928, 9, 364. — (40) B. G. SIMEK, *Brennstoff-Chem.*, 1928, 9, 364. — (41) FUCHS, *Die Chemie der Kohle*, p. 190. —

(43) J. W. KREULEN, *Brennstoff-Chem.*, 1928, 9, 197. — (43) FUCHS, *Brennstoff-Chem.*, 1928, 9. — (44) UBALDINI, *Brennstoff-Chem.*, 1937, 18, 273. — (45) D'après MASON et LAVINE, *Brennstoff-Chem.*, 1936, 17, 167. — (46) R. JODL, *Brennstoff-Chem.*, 1941, 82, 83. — (47) W. SCHEELE, W. SCHULZE et H. SPANDAU, *Kolloid Z.*, 1985, 78, 301 et 78, 84. — (48) R. HALLE, *Brennstoff-Chem.*, 1935, 18, 361. — (49) — ZETZSCHE et REINHART, *Brennstoff-Chem.*, 1939, 80, 84. — (50) UBALDINI et C. SINIRAMED, *Brennstoff-Chem.*, 1938, 19, 286. — (51) G. AGDE, H. SCHÜREMBERO et R. JODL, *Brennstoff-Chem.*, 1942, 23, 68. — (52) H. STACH, *Brennstoff-Chem.*, 1933, 14, 201. — 53) G. AGDE et R. HUBERTUS, 1936, 17, 149. — (54) H. STACH, *Brennstoff-Chem.*, 1941, 88, 170. — (55) G. STADNIKOFF, K. SSYSKOFF et A. USCHAKOWA, *Brennstoff-Chem.*, 1986, 17, 381.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JANVIER 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société : M^{lles} ROUSSEAU et WALTHERT; MM. JOUAN, CUEILLERON, CONAN, COURTEIX, BOUQUET, GASTOU, CUSTOT, BILLAN, BIOT, BARDET, GONDARD, DUMOLLARD, GOBET, LOMBARD, la Société BOZEL-MALETRA.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société : M. Charles-Marc BOST, ingénieur-chimiste, 10, rue des Varebois, à Courbevoie, présenté par MM. FANICA et DELABY; M. Pierre CHABRIER, ingénieur-chimiste I. C. L., 8, rue Gustave-Lebon, Paris (14^e), présenté par MM. BOUGAULT et CATTELAÏN.

M. Jacques BÉNARD, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, 19, boulevard Saint-Marcel, Paris (13^e), présenté par MM. CHAUDRON et G. CHAMPETIER.

M. Félix TABOURY, Docteur es-Sciences, agrégé de l'Université, assistant à la Faculté des Sciences de Poitiers, rue des Vieilles-Boucheries, Poitiers (Vienne), présenté par MM. BODROUX et AMIEL.

Le pli cacheté n° 856 a été déposé par M. André ETIENNE, le 2 janvier 1943.

M. A. BOULLÉ fait une très intéressante conférence illustrée de nombreuses projections sur les *Surstructures et les transformations ordre-désordre dans les alliages métalliques*. Cet exposé, suivi avec le plus grand intérêt par l'assistance, fut longuement applaudi. Il sera publié incessamment au *Bulletin*.

Surstructures et transformations ordre-désordre dans les alliages métalliques;
par M. André BOULLÉ.

Dans une solution solide binaire les atomes du métal dissous se logent dans le réseau du métal dissolvant suivant deux processus : par substitution ou par insertion. Dans le premier cas, si la solution solide est préparée sans précautions spéciales, la substitution aux nœuds du réseau se fait au hasard; les atomes du métal dissous sont dispersés d'une manière quelconque. Mais il est possible par des traitements thermiques appropriés de provoquer une ségrégation des atomes d'une même sorte dans un groupe particulier de positions atomiques, l'alliage présente alors ce que l'on appelle une surstructure qui apparaît en dessous d'une certaine température dite température critique et si les traitements thermiques sont effectués avec des vitesses convenables le phénomène est réversible. La localisation des deux espèces d'atomes dans des positions déterminées est possible en particulier d'après l'examen des spectres X de poudres des alliages étudiés. La formation d'un super-réseau dans une solution solide ne comporte pas seulement un intérêt cristallographique, car en même temps que la répartition des atomes devient ordonnée les propriétés physiques (conductibilité électrique, chaleur spécifique, propriétés mécaniques et magnétiques, etc.) sont profondément modifiées. Réciproquement la mesure des variations de constantes physiques telles que la conductibilité électrique permet de suivre l'établissement progressif d'un certain état d'ordre sous l'influence de divers facteurs : température, travail à froid, hautes pressions, etc.

Les premiers travaux sur cette notion récente de surstructures datent d'une vingtaine d'années, les résultats expérimentaux ont été complétés depuis 1935 par des études théoriques basées sur des calculs statistiques relativement simples lorsqu'on les applique aux types connus de surstructure AB, A₂B (ou AB₂).

L'existence des surstructures dans les alliages binaires est un fait assez général, leur étude a fourni des données précises sur les conditions dynamiques à l'intérieur d'un cristal métallique.

SÉANCE DU VENDREDI 22 JANVIER 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société : MM. BOST, BENARD, CHABRIER et TABOURY.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Gaston AHIARD, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 48, rue de la Convention, Homainville (Seine).

M. Jean MATHIEU, Ingénieur E. P. C. I., impasse Sainte-Monique, Paris (18°).

M. Jean RIOAUDY, Ingénieur E. P. C. I., 4, rue Maillard, Paris (11°).

M. André ALLAIS, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 5, rue de Clamart, à Boulogne-Billancourt (Seine).

M. Georges RAGU, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 16, rue Manin, Paris (19^e).

M. Robert DEMUYNCK, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 1, rue Bajot, à Moissy-Cramayel (Seine-et-Marne).

M. Jean BAGET, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 54, rue de Sannois, à Ermont (Seine-et-Oise).

M^{lle} Marie-Thérèse MELLIER, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 20, rue de la Terrasse, Paris (17°).

Présentés par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

MM. BRUN, GAILLARD, MARION, MIGNOT, Robert THEUMANN, Ingénieurs-Chimistes à la Société Rhône-Poulenc, Lyon; M. CERRO, Ingénieur militaire, cité Niel, Poudrerie de Toulouse (Haute-Garonne), présentés par MM. GRILLET et Bo.

M. BARBEY, Ingénieur E. C. P., 15, quai Bourbon, Paris (4*), présenté par MM. DUPONT ET DELABY.

M. Jean WYART, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5*), présenté par MM. MAUGUIN et DBLABY.

M. Roger-Gilbert DOURIS, pharmacien, licencié ès sciences physiques, 11, rue de la Glacière, Paris (13^e), présenté par MM. VAVON et DELABY.

M. Marcel LANTENOIS, Docteur en pharmacie, licencié ès sciences, Président de la Chambre des droguistes en pharmacie, 13, rue Pavée, Paris (4*), présenté par MM. DAMIENS et DELABY.

M. Jules FREYRE, Ingénieur-Chimiste à la Société Francolor, Usine d'Oissel (Seine-Inférieure), présenté par MM. FROSSARD et SACK.

M. Michel STAUB, Ingénieur des Arts et Manufactures, 157, boulevard Magenta, Paris, présenté par MM. DUBRISAY et GUILLBMIN.

Le pli cacheté n° 596 déposé le 15 octobre 1932 par M. FLEURET a été enregistré à nouveau le 15 janvier 1943 sous le n° 857.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie : Magnesium. Partie A, 3, 1 vol. **Antimoine,** Partie A, 1, 1 vol. **Palladium,** 2, 1 vol. Verlag Chemie, G. m. b. H Berlin, 1942.

Répertoire des composés organiques polymorphes par Louis DEFFET, assistant à l'Université de Bruxelles. Éditions Lesser, Liège, 1942, 1 vol. 160 p.

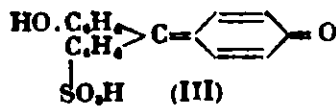
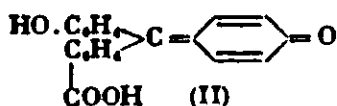
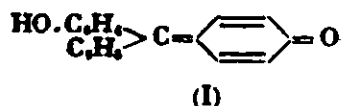
1° Sur l'existence de trois formes desmotropes des benzaurines. Etude de leurs spectres d'absorption;

2° Etude spectrale des formes desmotropes des phénolplaldéines;

par M^{me} RAMART-LUCAS.

Dans une précédente publication, M^{me} Ramart, après avoir souligné l'importance que présente, pour l'étude de la structure des colorants dérivés du triphényl-méthane la connaissance de leurs spectres d'absorption, a mis en évidence qu'aucune des hypothèses proposées jusqu'ici concernant cette structure ne peut être regardée comme générale, et que la plupart d'entre elles sont à écarter.

Étant donné l'analogie qui existe entre les structures de la benzaurine (I), de la phénolphthaléine (II) et de la phénolsulfonephthaléine (III), M^{me} Ramart a pensé que toutes ces substances et leurs dérivés doivent non seulement avoir des absorptions très voisines mais encore les mêmes possibilités de métamorphoses.



Soumise au contrôle expérimental, cette hypothèse s'est trouvée entièrement vérifiée. L'étude spectrale de ces substances a en effet permis d'établir que :

1° *En milieu neutre, les corps de chacune de ces séries peuvent prendre trois formes transformables l'une en l'autre réversiblement* (ces formes ont été désignées respectivement par A, B, B').

2° *Une forme donnée possède sensiblement le même spectre, quelle que soit la série à laquelle appartient le corps qui se trouve sous cette variété.*

3° *La salification, contrairement à ce qui semble généralement admis, ne modifie pas l'absorption d'un desmotrope donné, et n'a pour effet que de déplacer l'équilibre entre les formes présentes.*

4° *L'étude des spectres de diffusion de ces substances, mesurés par M^{me} Guilmarl, montre que chacune des formes A, B, B' existe à l'état solide.*

M^{me} Ramart exposera ce qui concerne l'étude spectrale des benzaurines et des phthaléines.

Sur la formule, la structure et les propriétés de l'oxyde de chrome ferromagnétique;
par MM. André MICHEL et Jacques BÉNARD.

On attribuait jusqu'ici le plus souvent à l'oxyde de chrome ferromagnétique la formule Cr_2O_3 . L'examen aux rayons X montre que toutes les préparations préconisées conduisent à un mélange du véritable oxyde ferromagnétique avec une solution solide d'oxygène dans Cr_2O_3 ; la présence constante de cette impureté rend donc illusoire toutes les tentatives de détermination de la formule par l'analyse chimique. Différentes considérations, en particulier d'isomorphisme, permettent de considérer l'oxyde ferromagnétique comme un véritable bioxyde, de formule CrO_2 , qui n'a rien de commun avec le chromate de chrome de même formule brute, déjà signalé.

Synthèse de nouveaux dérivés du chromane substitués en 3;
par Ch. MENTZER et P. MEUNIER.

L' α -hydroxy β -méthyl chromone manifeste une activité antihémorragique (vitaminique K) appréciable (Meunier et Mentzer, C. R. sous presse). Aussi, généralisant la méthode de synthèse de l'acide benzotétronique (Pauly et Lockemann, 1915) les auteurs ont-ils préparé quelques nouveaux dérivés 3 substitués du chromane dont les propriétés physiologiques sont à l'étude.

SÉANCE DU VENDREDI 12 FÉVRIER 1943.

Présidence de M. J. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société : M^{lle} MELLIER, MM. AMIARD, MATHIEU, RIGAUDY, RAGU, DEMUYNCK, BAGET, ALLAIS, BRUN, GAILLARD, MARION, MIGNOT, Robert THEUMANN, BARBEY, WYART, DOURIS, LANTENOIS, FREYRE, STAUB.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Alfred DEBEFVE, Licencié ès sciences, 4, rue du Parc, Verviers (Belgique), présenté par MM. HARISPE et DELABY.

M. Maurice SEGUIN, Licencié ès sciences, 5, rue Euryale-Dehaynin, Paris (19^e), présenté par MM. PASCAL et BRUSSET.

M. Jean MOUNIER, Chef de Travaux à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse, 134, route d'Espagne, Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. CAUJOLLE et VALDIGUIE.

M. François CHARDIN, Ingénieur E. C. P., 90, rue d'Assas, Paris (6^e), présenté par MM. DUPONT et VAVON.

M. René FAIVRE, Ingénieur-chimiste I. C. L., 9, rue Auguste-Lançon, Paris (13^e), présenté par MM. CHAUDRON et BÉNARD.

Le pli cacheté n° 858 a été déposé le 25 Janvier par la Société des RÉSINES ET VERNIS ARTIFICIELS.

La Société a reçu les ouvrages suivants ,

Précis de Chimie organique, de V. GRIGNARD, publié par R. GRIGNARD et J. COLONGE, 2^e édit. entièrement refondue et mise à jour; Masson et C^{ie}, éditeurs.

Etude chimique et physiologique des N-arylcyclènediamines, par M. Jean-Pierre FOURNEAU, Paris, Masson et C^{ie}, 1942.

La Société a reçu les thèses suivantes : *Etude sur les phosphates ferriques anhydres*, par M. P. BRASSEUR, assistant à la Faculté des sciences, Paris, 1942.

Contribution à l'étude de la condensation organomagnésienne des composés oxycarbonylés aliphatiques, par M. M. TUOT, Paris, 1941.

Sur la tautométrie des hydroxyazolques. Structure et absorption des produits d'acétylation des para hydroxyazolques de la série benzénique;

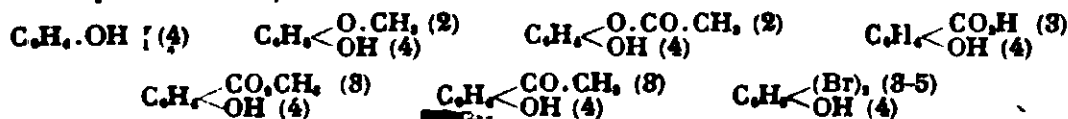
par M^{me} RAMART, M^{me} GRUMÉZ ET M. MARTYNOFF.

Dans une précédente communication, l'un des auteurs a montré que l'analyse spectrale permet aisément de déterminer la structure, discutée depuis plus de cinquante ans des dérivés acylés des hydroxyazolques, c'est-à-dire d'établir s'ils possèdent soit la formule d'un ester hydroxyazolque (I) soit celle d'une acylquinone hydrazone (IV).



Il devenait dès lors possible d'étudier la structure des hydroxyazolques au cours de l'acylation et en particulier de rechercher quelle influence exercent sur l'équilibre des formes tautomères (II) et (III) des hydroxyazolques le nombre, la nature et la position des substituants présents dans la molécule. Un tel équilibre entre ces deux formes ne semble avoir été mis en évidence jusqu'ici que par l'analyse spectrale et dans un seul cas, celui du benzène-azo- α -naphtol (Kuhn et Bar).

Les auteurs ont étudié les spectres d'absorption des produits d'acétylation et de benzylation des hydroxyazolques dérivés du benzène, du naphtalène et du phénanthrène. Ils exposeront ce qui concerne la structure des produits obtenus par acétylation directe des hydroxyazolques $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N.Ar.OH}$ dans lesquels Ar.OH représente :

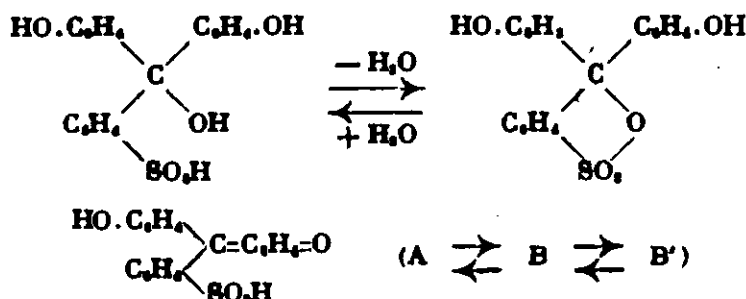


Sur l'existence de trois formes desmotropes des phénolsulfonephthaléines. Etude de leurs spectres d'absorption;

par M^{me} RAMART.

Non seulement, comme pour les benzaurines et les phénolphtaléines, l'existence de plusieurs formes desmotropes, colorées en lumière visible, des phénolsulfonephthaléines n'avait semble-t-il jamais été envisagée, mais encore on admettait généralement que seuls leurs sels possédaient une forte coloration.

L'étude de leurs spectres d'absorption permet d'établir que ces substances sont susceptibles, en solution neutre, de prendre trois formes desmotropes colorées dans le visible (soient A, B, B') et par fixation d' H_2O ou d'alcool elles peuvent se transformer en carbinol. Enfin elles se trouvent parfois sous forme lactonique. L'ensemble de ces transformations peut être représenté par le schéma :



Les phénol-, tétrabromophénol-, orthocrésol-, dibromocrésol-, thymol-, et dibromothymol- sulfonephthaléines ont été étudiées.

Séparation des Terres Rares par le gaz ammoniac dilué;
par M. Félix TROMER.

La séparation de plusieurs éléments de caractères chimiques voisins peut être obtenue dans certains cas par précipitation basique, si la base peut être introduite.

dans la solution à précipiter de façon très progressive; ceci afin de ne pas dépasser, en aucun point de la solution, le pH du seuil de précipitation de l'élément le moins basique présent.

Pour réaliser ces conditions, la précipitation par une solution basique exige l'emploi de très grandes dilutions, procédé impraticable si l'on doit répéter de nombreuses fois l'opération, par exemple sous la forme d'une précipitation fractionnée.

M. Trombe décrit un procédé de précipitation dans une solution à l'aide de gaz ammoniac très dilué par un gaz, inerte, réducteur, ou oxydant. La précipitation fractionnée peut alors s'effectuer sans augmentation de volume des solutions. La grande surface d'échange entre gaz précipitant et solution permet d'atteindre exactement le pH correspondant au seuil de précipitation, d'un élément à une température déterminée.

Cette méthode a donné d'excellents résultats dans le groupe des Terres Rares, notamment pour séparer très rapidement et totalement les groupes cériques et yttriques et pour isoler l'yttrium pur des éléments de son groupe.

SÉANCE DU VENDREDI 26 FÉVRIER 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Sont nommés Membres de la Société, MM. DEBEVE, SEGUIN, MOUNIER, CHARDIN, et FAIVRE.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Edouard GAND, Docteur ès-sciences, 79, rue Abbé-de-l'Épée, Marseille (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. YAN et RAYMOND.

M. Emile FIEVEZ, Ingénieur civil, Administrateur de la S. A. « L'industrie Photographique », 31, rue Chazelles, Paris (17^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPE-TIER.

M. Georges BICHON, Ingénieur E. C. I. L., Licencié ès-sciences à Montbrison (Loire), présenté par MM. LOCQUIN et AUMERAS.

M. Roger CANTARBI, Assistant à la Faculté des Sciences de Toulouse, 64, allée des Demoiselles, Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. MIGNONAC et BEDOS.

M. Georges QUESNEL, Candidat Doctorat Université, 14, rue Jules-Ferry, Suresnes.

M. Léon AMAND, Ingénieur-Chimiste I. M. B (Institut Meurice, Bruxelles), 16, avenue des Gobelins Paris (5^e).

M. Pierre FUSIER, Pharmacien, 150, rue de l'Université, Paris (7^e).

M. Noël SANTI, Licencié ès-sciences Physiques, 47, rue Bénard, Paris (14^e).

M. Paul MOTTEZ, Ingénieur-Chimiste I. C. L., 19, rue Cujas, Paris (5^e).

M. André BUZAS, Ingénieur-Chimiste I.C.C., 38, quai d'Orléans (4^e).

M. Georges DONATH, Ingénieur-Chimiste I. C. C., 38, quai d'Orléans (4^e).

Présentés par MM. DUPONT et VAVON.

Les plis cachetés suivants ont été déposés le 22 Février par M. H. NORMAND (n° 859) et le 26 Février, par M. A. CELEHIER (n° 860).

Préparation et structure du métaphosphate ferrique anhydre, par P. BRASSEUR.

Le métaphosphate ferrique anhydre peut être obtenu, soit par attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique, ou par l'acide métaphosphorique, soit par deshydratation d'un métaphosphate ferrique hydraté, ou encore par combinaison directe de Fe_2O_3 et de P_2O_5 .

Le métaphosphate ferrique anhydre possède toujours la même structure aux rayons X, quelle que soit la manière dont il a été préparé.

Entre 200 et 250°, l'attaque de l'oxyde ferrique par l'acide phosphorique donne un phosphate hydraté $2\text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$; ce dernier se deshydrate en donnant un phosphate $2\text{P}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ caractérisé par son cliché de rayons X.

Structure et composition chimique des oxydes « actifs » de cadmium et de zinc, par M. R. FAIVRE.

On sait que certains oxydes peuvent être d'excellents catalyseurs on dit alors qu'ils sont à l'état « actif ».

Grâce à l'extrême précision des mesures de paramètre cristallin obtenues par la méthode « en retour » mise au point par M. Bénard dans le laboratoire de M. Chaudron, l'auteur a pu établir que les oxydes « actifs » de Cadmium et de Zinc sont des solutions solides à très faible teneur de cadmium dans CdO et de zinc dans ZnO. Dans le cas de CdO ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'analyse chimique.

La formation de ces solutions solides par simple chauffage dans le vide est due à une dissociation très faible de l'oxyde.

On peut attribuer les caractères semi-métalliques de ces solutions solides et en particulier leur activité catalytique et leur conductibilité électronique à la présence d'électrons supplémentaires dans leur réseau.

Sur la formosanine,
par M. RAYMOND-HAMET.

En décrivant la formosanine, alcaloïde nouveau d'une rubiacée de Formose : l'*Ourouparia formosana* MATSUMURA et HAYATA, l'auteur n'avait pu décider entre les 2 formules : $C_{11}H_{13}N_2O_4$ et $C_{11}H_{14}N_2O_4$. Depuis lors, il a pu préparer le chlorhydrate cristallisé de formosanine, préparation qui n'avait pu être encore réalisée pour aucun des alcaloïdes du même groupe phytochimique. La base très pure obtenue de ce chlorhydrate a donné des valeurs analytiques conformes à la formule $C_{11}H_{14}N_2O_4$. La formosanine apparaît donc comme un isomère de l'hanadamine que KONDO et OSHIMA ont extraite en 1932 d'une rubiacée très voisine de l'*Ourouparia formosana*, l'*O. Kawakamii* (HAYATA).

M. le Chanoine L. PALFRAY expose un travail de M. Louis BENEZET : « *Contribution à l'étude de l'essence de lavande* ». Après un court aperçu sur les constituants de l'essence de lavande, et sur le nouvel alcool, le lavandulol, découvert tout récemment par Schinz et Seidel, l'auteur détaille les nouveaux corps découverts par lui dans cette essence, dont il a eu 40 kg à sa disposition. Il a pu caractériser, par des dérivés cristallisés, des *aldéhydes* : (furfural et diacétyle, traces; aldéhyde *n*-butyrique, 0,01 %; isovalérique, 0,02 %; hexenal α, β , 0,016 %; *n*-octylique, 0,03 0/0; citronellal, 0,016 0/0; *n*-décylique, 0,028 0/0; citral, 0,016 0/0; cuminique, 0,028 0/0; aldéhydes non identifiés, 0,028 0/0), des *acides* (acétique, *n*-butyrique, isovalérique, caproïque, caprique, un acide non identifié), *lactones* (coumarine et une lactone non identifiée), *phénols* (thymol, eugénol, un phénol non identifié), des *alcools* (*l*-linalol, *d*-éthylamylcarbinol).

SÉANCE DU VENDREDI 12 MARS 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société : MM. GAND, FIEVEZ, BICHON, CANTAREL, QUESNEL, AMAND, FUSIER, SANTI, MOTTEZ, BUZAS et DONATH.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Robert LOISIER, Ingénieur-chimiste E. P. C. I., 74, rue Blanche, Paris (9^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Jacques CLÉRIN, Ingénieur civil des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris (6^e), présenté par MM. JOLIBOIS et BOULLÉ.

M^{lle} Andrée CHEUTIN, Ingénieur-chimiste I. C. P., 25, rue Saint-Hippolyte, Paris (13^e), présenté par MM. HACKSPILL et CHAMPETIER.

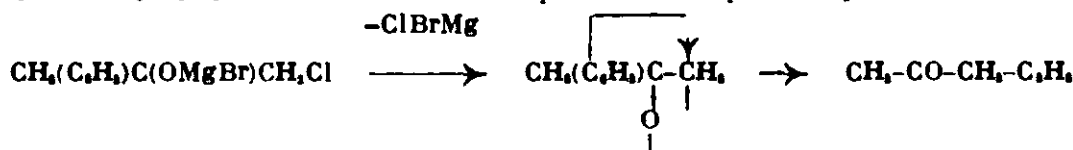
La Société a reçu les ouvrages suivants : *Contribution à l'étude du pouvoir antiseptique des essences végétales*, par M^{me} PORCHER-PIMPARD, thèse de Doctorat d'Université, Toulouse, 1942.

L'Ol 24. *Ses indications thérapeutiques. Contribution à l'étude de la thérapeutique antiseptique par les essences végétales*, par le D^r André AZALOUX. Impr. Arnaud, Grasse, 1943.

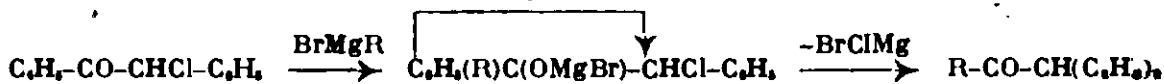
*Sur quelques nouveaux cas de transposition semipinacolique
dans l'action des organomagnésiens sur les chlorodésoxybenzoïnes,*

par M. TIPPENEAU, B. TCHOUBAR et S. LE TELLIER.

On sait que dans l'action de BrMgC_6H_5 sur $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ il y a formation de phénylacétone dans laquelle le phényle semble être venu remplacer directement l'atome de chlore, alors que ce remplacement a lieu dans une réaction transpositrice secondaire; la réaction initiale comporte en effet la formation normale du complexe magnésien $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C(OMgBr)CH}_2\text{Cl}$ dont on peut isoler la chlorhydrine $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COH-CH}_2\text{Cl}$, mais qui, chauffé, perd ClBrMg pour donner la cétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, résultant d'une transposition semipinacolique



Il a été constaté que la chlorodésoxybenzoïne $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CHCl-C}_6\text{H}_5$, traitée par BrMgCH_3 , et par BrMgC_6H_5 (une mol.); fournit les chlorhydrines $\text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{COH-CHCl-C}_6\text{H}_5$; ces chlorhydrines peuvent être isolées mais par chauffage du complexe magnésien, il y a formation des cétones $\text{R-CO-CH(C}_6\text{H}_5)_2$, par transposition semipinacolique avec migration du phényle



Lorsque la réaction magnésienne a lieu en présence de deux mol. de BrMgR ces cétones sont transformées en alcools tertiaires $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-COH(R)}$. D'autre part, les mêmes chlorhydrines, traitées par HOK , fournissent les époxydes correspondants qui, isomérisés par chauffage en présence d'éthérate de BrMg , se transforment respectivement en diphenylméthyléthanal et diphenyléthyléthanal, par transposition semihydrobenzoïque avec migration de l'autre phényle.

Dans le cas de la chlorodésoxy-anisoïne déjà étudié par FÖLDI et DEMJEN, mais en employant deux mol. de BrMgC_6H_5 , et sans se préoccuper du mécanisme réactionnel, l'isolement de la chlorhydrine intermédiaire n'est pas possible : celle-ci, aussitôt formée, est transposée par un mécanisme semipinacolique avec migration de l'anisyle, en dianisylbutanone qu'on peut isoler et transformer par BrMgC_6H_5 , en alcool tertiaire fusible à 85° , le dianisyl-2.2 diéthyl-1 butanol-2, obtenu par FÖLDI et DEMJEN qui en ont établi la constitution.

Sur la structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane.

Influence de la substitution et du milieu sur l'équilibre de leurs formes colorées,

par M^{me} RAMART.

L'intérêt qui s'attache à la connaissance de la structure des colorants du triphénylméthane tient non seulement à leur importance scientifique et industrielle, mais aussi au fait que cette question est étroitement liée à celle de la structure des combinaisons halochromes et des radicaux libres dérivés du triphénylméthyle. Malgré le nombre et l'étendue des recherches poursuivies (BAEYER, HANTZSCH, KEHRMANN, GOMBERG, LIFSCHITZ...) afin d'expliquer le comportement spectral de ces trois classes de corps, leurs structures sont encore très discutées.

L'étude de l'absorption des colorants hydroxylés du triphénylméthane a permis de découvrir que ces composés peuvent prendre, en milieu neutre, trois formes, colorées en lumière visible, transformables les unes en les autres réversiblement (A, B, B'). Non seulement l'existence de telles formes n'avait jamais été envisagée, mais encore il était généralement admis que la coloration intense de ces substances n'apparaît que par salification.

Si l'on admet que ces colorants possèdent la forme quinonique qui leur est ordinairement attribuée, les formules organiciennes sont impuissantes à expliquer les différences de structure qui doivent nécessairement accompagner les différences d'absorption que l'on constate entre A, B, B'.

Les corps qui, d'après leurs spectres, sont sous la forme A ont des absorptions semblables à celles des solutions neutres de fuchsone. On peut par suite leur attribuer les formules par lesquelles ils sont généralement représentés. Il reste donc à discuter les structures de B et B'.

D'après ce que l'on connaît des relations entre la structure et l'absorption des corps organiques, on peut admettre, comme cause d'une différence de couleur entre les trois formes, soit le fait que la distribution angulaire ou les distances relatives des électrons de valence du carbone central et la structure de l'un des noyaux ne sont pas les mêmes quand on passe d'une forme à l'autre, soit encore l'apparition,

dans certains cas, de groupes halochromes intramoléculaires. Enfin, il était encore possible d'envisager une superposition des phénomènes précédents : une action électrostatique entre fonctions fixées sur des noyaux différents ayant pour effet de provoquer à la fois une déformation des angles valentiels du carbone central et la formation de groupes halochromes intramoléculaires, entre fonctions devenues proches dans l'espace.

L'auteur exposera une étude préliminaire effectuée en vue de déterminer les conditions d'existence de A, B, B' suivant le milieu et suivant aussi le nombre, la nature et la position des substituants sur les noyaux aromatiques. Les résultats obtenus permettent de discuter la structure de B'.

Sur l'identification de certains alcools tertiaires,
par L. PALFRAY, S. SABETAY et M^{lle} Marguerite GARRY.

Dans l'étude du *carottol*, alcool tertiaire de l'essence de carotte, nous avons vainement cherché à faire un dérivé caractéristique. Des publications récentes ayant fait état de diphényluréthanes (Igolen, Igolen et Sontag), nous avons fait agir, sur le carottol, le chlorure de diphénylurée et obtenu un produit bien cristallisé, fondant à 52°. Mais un examen approfondi nous a montré que c'était la diphénylamine identifiée par fusion mélangée.

D'accord avec nous, M. et M^{me} IGOLEN et M. BÉNÉZET, dont nous joignons la communication à la nôtre, ont appliqué le même réactif au linalol, au terpinéol, au nérolidol et au diméthyl-1.2 phényl-1 éthanol. Le résultat a été le même. Bien plus cyclanol secondaire, le bornéol se comporte de la même façon.

Dans tous les cas, les soi-disant diphényluréthanes avaient la singulière propriété de fondre tous aux environs de 52°. Peut-être convient-il de suspecter un diphényluréthane récemment publié, celui du nérol qui fond aussi à 52°.

Pour tourner la difficulté nous proposons du moins une méthode de dosage appliquée d'abord aux phénols, mais pas, à notre connaissance, aux alcools tertiaires. C'est le traitement à l'amidure de sodium, dans l'appareil de Zeisel, avec dosage de NH₃ dégagé. A vrai dire, les écarts sont notables : 92 à 108 0/0, par exemple, pour le linalol, mais il suffit de 0,1 g de matière, la méthode est simple et rapide, surtout comparée au Zerewetnow.

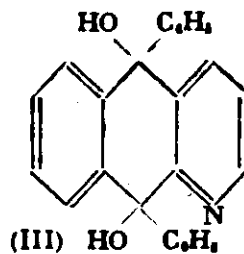
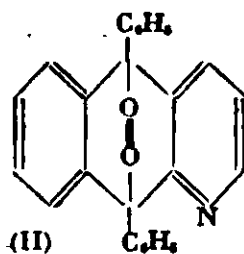
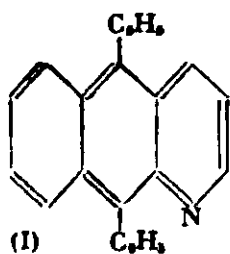
En combinant le dosage d'alcools primaires (tritylation), d'alcools secondaires (acétylation pyridinée), d'alcools tertiaires (amiduration) on peut ainsi, avec quelques gouttes de liquide, faire un titrage complet et sélectif de toutes les fonctions alcool d'une essence, par exemple.

L'union labile du carbone et de l'oxygène. Oxydes organiques dissociables.

Le diphényl-9.10-az-1-anthracène et son photooxyde dissociable,

par A. ÉTIENNE.

Le diphényl-9.10-az-1-anthracène (I) possède comme le diphényl-9.10-anthracène la propriété de se photooxyder à la lumière solaire en solution sulfocarbonique. Il forme également un peroxyde (II) qui se décompose par chauffage vers 165°-170° en redonnant le carbure initial (I) et un dégagement d'oxygène (rendement quantitatif). On vérifie ainsi que la présence de l'azote en α dans le cycle latéral des diphénylanthracènes conserve la propriété d'oxydabilité réversible trouvée pour ces hydrocarbures.



— diphényl-9.10-az-1-anthracène (I) : cristaux jaunes, $F = 283^\circ$ donnant des solutions à fluorescence bleue; il a été préparé par réduction au moyen de l'iodure de potassium et de l'acide acétique du diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-az-1-anthracène.

— photooxy-diphényl-9.10-az-1-anthracène (II) : cristaux blancs, $F = 212^\circ$ (décompos.).

— diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-az-1-anthracène (III) : cristaux blancs $F = 250^\circ$; ce corps s'obtient en quantité très faible par action du bromure de phénylmagnésium sur l' α -azantraquinone. Il se forme de plus dans cette réaction deux corps jaunes fondant l'un à 292° , l'autre à 154° . Ces deux produits, qui peuvent prédominer ou disparaître suivant les conditions de la réaction n'ont pas encore été identifiés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 12. — Force ionique et conductibilités des eaux naturelles; par Louis COIN (20.10.42).

La conductibilité χ_{18}° peut être utilisée pour la détermination de la force ionique des eaux;

La conductibilité équivalente a été employée accessoirement comme norme de classement;

La conductibilité équivalente limite n'a pu être obtenue graphiquement.

Dans une eau naturelle on trouve généralement des ions monovalents, Na^+ , Cl^- , NO_3^- , CO_3H^- et des ions divalents Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} . Après avoir déterminé les conditions d'équilibre des ions principaux, les auteurs (Tillmans, Langelier, etc.), ont étudié la variation de leurs constantes de dissociation en fonction de la force ionique μ (1) de la solution.

Il nous a semblé utile d'étudier ici la variation simultanée des conductibilités et de la force ionique des eaux naturelles dans le but de trouver une méthode de détermination de μ évitant à la fois l'analyse complète de l'eau et l'évaporation pour le résidu sec (2).

1° *Force ionique des eaux et conductibilité à 18°.* — La force ionique μ d'une eau est égale à la demi somme des produits de concentrations molales (3) C_i , C_j , de chacun des ions présents par le carré de leurs valences respectives V_i , V_j .

$$(1a) \quad \mu = 1/2 (C_1 V_1^2 + C_2 V_2^2 + \dots)$$

La conductibilité χ_{18}° de cette même eau, inverse de sa résistivité ρ , est égale à la somme des conductibilités partielles $\frac{1}{\rho_1}, \frac{1}{\rho_2}, \dots$ des ions dissous :

$$\chi_{18}^\circ = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} + \dots$$

propriété additive utilisée après détermination de paramètres expérimentaux pour la vérification des analyses (Bib. n° 3 et 5).

De même que l'on peut relier la concentration C et la conductibilité χ_{18}° par la relation $\chi_{18}^\circ = f(C)$, on peut concevoir entre la conductibilité χ_{18}° d'une eau et sa force ionique μ — celle-ci dépendant partiellement de la concentration — l'existence d'une relation du même type telle que :

$$(2a) \quad \chi_{18}^\circ = f(\mu)$$

A l'aide d'une série de 65 analyses complètes diverses après calcul de χ_{18}° et de μ nous avons tracé la courbe représentative de 2 a (graphique I).

On peut écrire $\chi_{18}^\circ = a \mu$, a étant un coefficient dont les valeurs moyennes extrêmes sont 0,075 et 0,052.

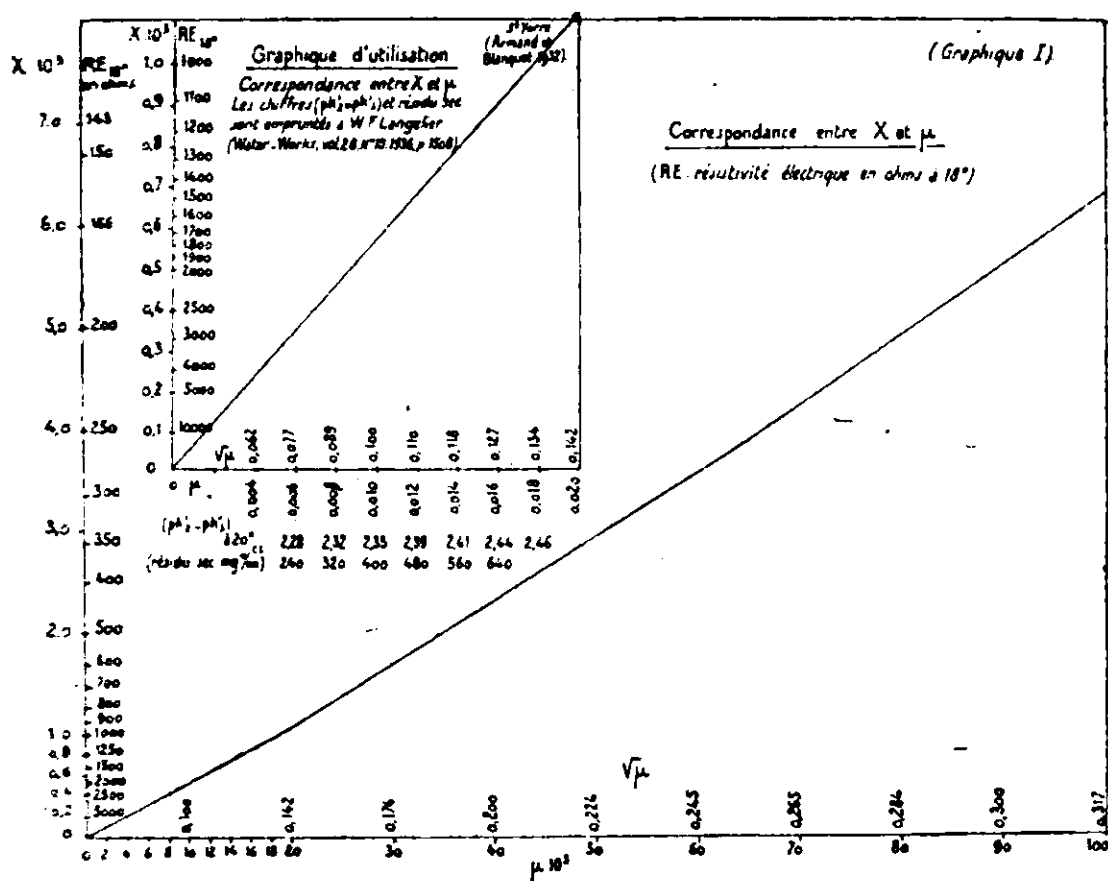
(1) La force ionique μ d'une solution représente l'énergie nécessaire pour amener les charges de leur potentiel actuel au potentiel 0, à la surface de l'ion; $\mu = 1/2 \sum n_i Z_i^2$, où n_i est le nombre d'ions d'espèce; par cm^3 , Z_i leur valence. (Bib. n° 2, p. 124, 125.)

(2) Je remercie M. le Professeur Darmois, qui a bien voulu revoir ce travail, ainsi que MM. Guillerd, inspecteur général et Le Strat, chef du service de contrôle des Eaux de la Ville de Paris, pour la documentation mise à ma disposition.

(3) Nombre de molécules g par litre.

Dans le tableau suivant figurent les valeurs respectives de a , de μ et de χ_{18}° :

Moyennes	a	Force ionique μ	Conductibilité χ_{18}	Résistivité RE en ohms à 18°	Nombre de résultats utilisés pour la moyenne
0,063	0,075	inférieure à 0,002	0,0001	de l'ordre de 10000 ω	8
	0,052	Comprise entre 0,002 et 0,02	Comprise entre 0,0001 et 0,0011	Comprise entre 900 et 10000 ω	44
	0,060	Comprise entre 0,020 et 0,100	Supérieure à 0,0011	Inférieure à 900 ω	13



On remarque que la moyenne des deux premières valeurs de a est sensiblement égale à la troisième. Cependant, 0,052 étant le coefficient correspondant aux eaux les plus communes, on peut admettre pour celles-ci que χ_{18}° égale approximativement 0,052 μ et calculer leur force ionique à partir de leur conductibilité, sans analyse complète ni évaporation pour résidu sec.

2° Force ionique des eaux et conductibilités équivalente ou équivalente limite. — La conductibilité équivalente Λ d'une eau est égale au produit de sa conductibilité χ à 18° par sa concentration équivalente V .

$$\Lambda = V \cdot \chi_{18}^{\circ}$$

Sa conductibilité équivalente limite Λ_{∞} serait représentée par la valeur que prendrait Λ pour une concentration nulle. Λ_{∞} dans le cas des électrolytes simples, est égal à la somme des conductibilités équivalentes limites de chacun des ions présents et se détermine au moyen des tables de constantes (Bib. n° 7), et pour les électrolytes forts seulement Λ_{∞} s'obtient par extrapolation graphique des résultats de l'étude de la variation de Λ avec $\sqrt{\mu}$. Enfin Λ , Λ_{∞} et μ sont liés par la relation $\Lambda = \Lambda_{\infty} - \alpha\sqrt{\mu}$ (Bib. n° 2, p. 131) ou α est un coefficient calculable dans les cas simples.

Les conductibilités équivalentes des eaux figurant au tableau de nos analyses

sont comprises entre les valeurs extrêmes de 31 et 100 mhos mais le plus grand nombre de résultats oscille entre 35 et 45 mhos.

On peut d'ailleurs, en utilisant Λ comme norme de classification distinguer dans les eaux examinées différents groupements ainsi que l'indique le tableau ci-dessous; ce classement diffère dans certains cas de celui obtenu par la résistivité à 18°.

Conducti- bilité équivalente en mhos	Résistivité électrique en ohms à 18° et origine des eaux dont l'analyse a été utilisée		
	Bordure du bassin de Paris	Bassin de Paris et nappes profondes	Bassin de Vichy
65	18.000		
64	4.290		
63	9.235		
62	6.710		
61	11.595		
55	4.920		
54	3.105		
53	5.200		
52			
51	4.415		
47	3.780		
46		3.500	
45	4.105	3.820	
44	2.000	2.545	
43			
42	1.950	1.845	
41		1.625, 1.680	
40	1.070	1.310, 1.890, 2.440, 1.850	
39		1.310, 1.215, 1.235, 1.608, 2.200	
38			
37		1.425, 1.735, 1.675	
36			
35		380	159
34			900
33			165, 164, 163, 780, 164
32		675	183, 270, 165, 280, 291
31			
30			246

Remarque. Dans les calculs d'agressivité des eaux la connaissance de μ est nécessaire; la détermination simple que nous en donnons permet, soit d'exécuter rapidement les calculs préalables d'utilisation des graphiques Franquin:

$$R' = -2,32 + 4\sqrt{\mu} \cdot \log \frac{1}{Ca^{++}}$$

(Bib. n° 4), soit d'atteindre l'index de saturation de Langelier: $I = pH$ actuel, pH à saturation (Bib. n° 7), en rapportant la différence des log. négatifs de la constante de dissociation de l'acide carbonique et du produit des activités du $Co, Ca(pK'_a - pK'_s)$ non pas à μ mais directement à χ_{10}° (graphique d'utilisation n° 1).

(1) Volume de solution contenant un équivalent électro-chimique. $V = \frac{1000}{C}$, C étant égal au nombre d'équivalents par litre.

L'étude de la variation de la force ionique μ ou de sa racine en fonction de la conductibilité équivalente des eaux nous montre (graphique II) que lorsque

$$\begin{array}{ll} \Lambda \rightarrow 30 \text{ mhos} & \sqrt{\mu} \rightarrow \infty \\ 35 \text{ mhos} < \Lambda < 60 \text{ mhos} & \sqrt{\mu} \text{ prend toutes les valeurs ordinaires} \\ \Lambda > 60 \text{ mhos} & \sqrt{\mu} \rightarrow 0 \end{array}$$

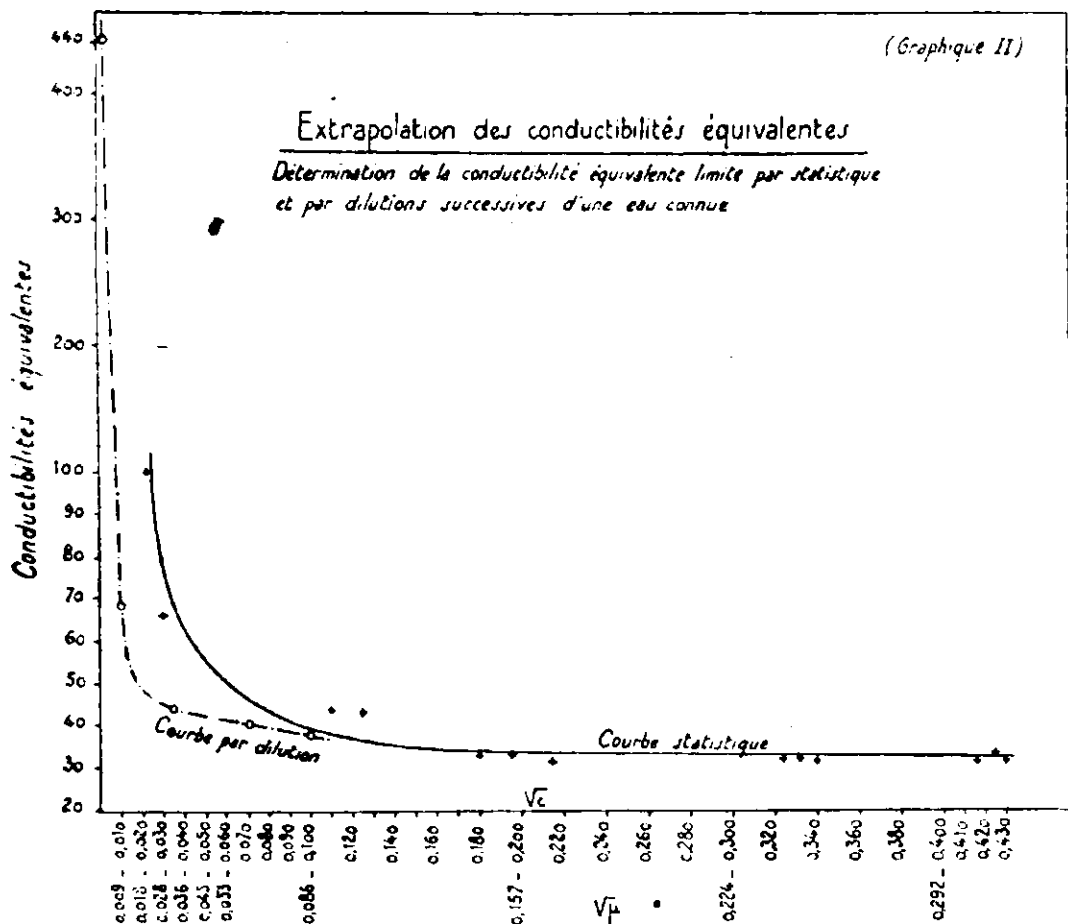
Au lieu de faire l'étude statistique de la variation de $\sqrt{\mu}$ et de Λ , on peut opérer expérimentalement par dilutions successives d'une eau connue. On retrouve ainsi les résultats donnés par la première méthode (graphique II) et il semble que la relation unissant Λ et μ soit de la forme:

$$\Lambda = \frac{b}{\sqrt{\mu}} + C$$

dans laquelle

$$\begin{array}{ll} \Lambda \rightarrow \infty & \text{quand } \mu \rightarrow 0 \\ \Lambda \rightarrow C & \text{quand } \mu \rightarrow \infty \end{array}$$

Mais on voit que l'extrapolation graphique est impossible : la conductibilité équivalente limite de l'électrolyte « eaux naturelles » ne peut pas être atteinte. Cela tient sans doute à ce que nous nous trouvons en présence d'un mélange complexe d'ions dont certains semblent se comporter à la limite comme électrolytes faibles.



(1) AUDUBERT, Cours d'Électrochimie, professé en Sorbonne, 1936 (Constant Tournier éditeur). — (2) DARMOIS, Leçons sur la conductibilité des Electrolytes, 1929, p. 17, 18, 130, 131, 132 (Vuibert, éditeur). — (3) F. DIENERT, Emploi des méthodes de volumétrie physico-chimique au dosage des éléments de l'eau, C. R., Acad. Sc., 17 juin 1912, 154, 1701. — (4) FRANQUIN et MARBEAUX, Étude de l'Équilibre CO_2Ca , CO_2 , H_2O , Cas général. Eaux douces, eaux dures (*Bulletin station de recherches hydrologiques de Nancy*, 1939). — (5) A. GUILLERD, Contrôle de l'analyse des eaux minérales par sa résistivité électrique. *Annales de l'Institut d'Hydrologie*. (Janvier-Décembre 1941, tome XIII, fasc. 2, n° 48, p. 131-141). — (6) W. F. LANGELE, The analytical Control of anticorrosion Water Treatment. *Water Works Asso.*, octobre 1936, 28, 1500. — (7) *Recueil de constantes physiques* (Société française de Physique), p. 629. — (8) E. TOUPLAIN, Analyse générale des Eaux, p. 23, Béranger éditeur 1922.

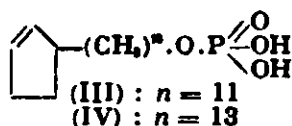
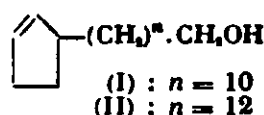
Service de Contrôle des Eaux de la Ville de Paris. Laboratoires de l'Observatoire de Montsouris.

N° 13. — Dérivée phosphorés et calciques de l'huile de chaulmoogra, par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (15.11.42).

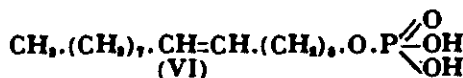
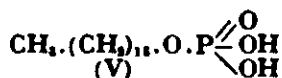
Les auteurs décrivent la méthode de préparation et les propriétés des combinaisons de l'anhydride phosphorique avec les alcools à hauts poids moléculaires de l'huile de chaulmoogra ainsi que des produits d'hydrogénation de ceux-ci. Les substances ainsi obtenues sont éventuellement susceptibles d'applications thérapeutiques.

On sait que l'huile de chaulmoogra et ses dérivés sont considérés avec juste raison, encore de nos jours, comme étant le seul remède spécifique de la lèpre. D'autre part, de nombreux essais ont été faits en vue d'introduire la thérapeutique chaulmoogrique en matière de tuberculose (Klopstock, Jötten et Replah, etc.). Le fait est que ces deux maladies, provoquées toutes deux par des microbes voisins, présentent entre elles beaucoup d'analogies. Elles provoquent par exemple toutes les deux dans l'organisme malade un trouble important des métabolismes du phosphore et du calcium envisagés séparément ou encore sous la forme du rapport

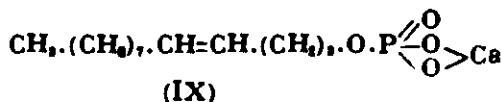
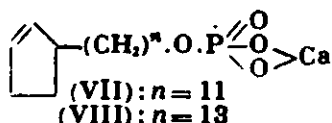
P/Ca bien connu. Aussi, avons-nous été amenés à préparer des dérivés de l'huile de chaulmoogra qui contiendraient en outre dans leur molécule du phosphore et du calcium. Pour des raisons de simplicité de préparation, nous avons porté notre choix sur les alcools hydnocarpique (I) et chaulmoogrique (II), qui, comme nous l'avions déjà montré (1), sont susceptibles d'être obtenus en grosses quantités par réduction de l'hydnocarpate et du chaulmoograte d'éthyle par le sodium dans l'alcool amylique. Ces alcools réagissent vivement sur l'anhydride phosphorique



en milieu étheré anhydre en donnant naissance aux acides hydnocarpyl-orthophosphorique (III) et chaulmoogryl-orthophosphorique (IV). Ces réactions sont des applications aux alcools non saturés de poids moléculaire élevé, de la vieille méthode de phosphorylation découverte par Biehringer (2) et appliquée par cet auteur à la préparation de l'acide cétylphosphorique (V). A partir de l'alcool

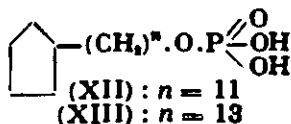
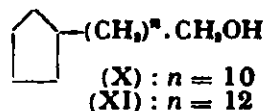


oléique, nous avons synthétisé de la même façon l'acide oléylphosphorique (VI) qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été décrit. Ces acides (III) (IV) et (VI) sont des substances solides, incolores, cireuses, se ramollissant par la chaleur sans présenter de point de fusion bien défini, très solubles dans l'éther, solubles dans les huiles, peu solubles dans l'alcool. Ils sont extrêmement hygroscopiques, peuvent former des gels avec l'eau, et, tout comme l'acide cétylphosphorique, se révèlent comme étant des acides bibasiques au titrage acidimétrique à la phénolphtaléine. Les sels alcalins sont des substances le plus souvent cristallisées, hygroscopiques, et se dissolvant dans l'eau en donnant des solutions fortement moussantes. A partir de ces solutions et par double décomposition avec Cl₂Ca, on prépare aisément les sels neutres de calcium correspondants (VII) (VIII) et (IX), qui



constituent des poudres incolores, insolubles dans l'eau, à structure amorphe. Par double décomposition entre les sels de Na et le chlorure ferrique, il se fait également des sels de fer : à l'état fraîchement précipité, ce sont des substances gélatineuses légèrement jaunes, noircissant à l'air et à la chaleur.

Le fait démontré par l'un de nous en collaboration avec Ratsimamanga (3) que la double liaison des dérivés du chaulmoogra exerce une action nocive sur la fonction cortico-surrénalienne nous a amené à préparer également des dérivés phosphorés et calciques des alcools dihydrohydnocarpique (X) et dihydrochaulmoogrique (XI). Le dihydrohydnocarpylphosphate de Ca [sel de l'acide (XII)] et le



dihydrochaulmoogrylphosphate de Ca [sel de l'acide (XIII)] ont été retenus pour l'essai physiologique, en raison de leur innocuité. Les propriétés physiques et chimiques des acides (XII) et (XIII) ainsi que de leurs sels sont tout à fait semblables à celles des substances éthyléniques correspondantes : aussi, nous n'en parlerons pas plus longuement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation des matières premières.* — L'alcool oléique utilisé est un produit commercial qu'on purifie par congélation fractionnée : l'alcool stéarique, dont le point de fusion est plus élevé que celui de l'alcool oléique, se sépare à l'état solide et il est séparé par essorage. Au bout de quelques opérations de ce genre, on obtient un alcool oléique relativement pur, comme le montre l'indice d'hydrogénation catalytique. Quant aux alcools hydnocarpique et chaulmoogrique, une étude systématique des conditions de la réaction de Bouveault et Blanc nous a montré qu'ils se préparent au mieux par la technique que nous avons déjà décrite dans un autre Recueil (1). Rappelons seulement que la température de réaction ne doit

pas être trop élevée, sous peine de voir une grande partie des alcools transformée en éthers-oxydes. Contrairement à certaines données de la littérature (2), l'emploi de l'alcool éthylique comme solvant de réaction ne permet en aucun cas d'obtenir de bons rendements.

Les alcools dihydrohydnoocarpique et dihydrochaulmoogrique sont obtenus par réduction des alcools éthyléniques correspondants au moyen de Ni Raney dans l'appareil déjà décrit (5) dans un autre Recueil.

2° Estérification par P_2O_5 . — L'acide hydnoocarpylphosphorique par exemple, se prépare de la manière suivante : 20 g d'alcool hydnoocarpique rectifié sont dissous dans 150 cm³ d'éther anhydre. On ajoute peu à peu à cette solution un excès de P_2O_5 (12 g) pulvérisé : il se produit déjà à froid une vive réaction qui porte l'éther à l'ébullition. On chauffe ensuite faiblement à reflux pendant 18 heures, filtre chaud, et évapore l'éther sous vide : l'huile visqueuse ainsi obtenue est débarrassée des dernières traces d'éther par séjour sur vide sulfurique : le solide obtenu est alors purifié par cristallisation dans l'éther. Dans cette réaction, il se forme une certaine quantité de substances neutres (éthers-oxydes). L'hydnoocarpylphosphate disodique est préparé par dissolution de l'acide précédent dans une solution aqueuse de CO_2Na_2 à 10 0/0 environ, et relargage par une solution saturée de $ClNa$: le précipité floconneux obtenu est essoré, lavé une fois à l'eau froide, puis desséché, et cristallisé dans l'eau bouillante. L'acide chaulmoogrylphosphorique et ses dérivés se préparent exactement de la même façon. Les produits obtenus sont toutefois moins solubles — comme d'ailleurs ceux dérivant de l'alcool oléique. Quant aux alcools dihydrohydnoocarpique et dihydrochaulmoogrique, ils réagissent beaucoup moins vivement sur P_2O_5 que les alcools non saturés. Dans tous les cas, l'analyse volumétrique se fait en dissolvant l'acide alcoylphosphorique donné dans un volume suffisant d'alcool chaud, refroidissant brusquement, et titrant par la soude alcoolique en présence de phthaléine du phénol.

(1) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, 212, 729. — (2) *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 1905, 38, 3974. — (3) BUU-HOI et R. RATSIMAMANGA, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1941, 32, 459. — (4) MITCHOVITCH et STEFANOVITCH, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, 205, 386. — (5) BUU-HOI, P. CAGNIANT, J. JANICAUD et R. FINIGER : *Revue Scientifique*, 79, (1941) p. 643.

(Laboratoire de chimie organique de l'École Polytechnique, Paris).

N° 14. — Recherches sur la chimie et la biochimie du Chaulmoogra. Nouveaux esters de l'alcool dihydrohydnoocarpique par MM. BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD (avec la collaboration de H. FINIGER). (22.7.42).

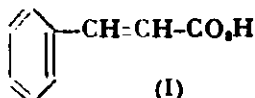
On décrit de nouveaux composés dérivés du chaulmoogra susceptibles d'être employés contre la lèpre. Ce sont des esters d'acides aromatiques ou hétérocycliques non saturés avec le mélange des alcools dihydro-hydnoocarpique et chaulmoogrique.

On sait que les résultats constants et encourageants obtenus dans la thérapeutique de la lèpre au cours de plusieurs siècles d'observations, sont uniquement dus au chaulmoogra lui-même ou à ses dérivés. Dans ces derniers temps, ce fait primordial a amené les savants de l'école de Francfort (Wagner-Jauregg, Kudicke, Burschkies) à synthétiser toute une gamme de nouveaux dérivés du chaulmoogra et à les expérimenter sur la lèpre murine (1). Mais si certaines de ces substances (rhodanates d'oléyle et de chaulmoogryle, esters cinnamiques de cholestéryle, de chaulmoogryle, d'allyllauryléthyle, etc...) se sont révélées actives sur cette maladie, cette activité s'est montrée relativement faible et, en général, il n'a pas été possible d'obtenir des résultats reproductibles.

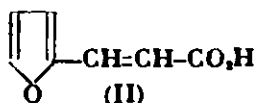
A maintes reprises, l'un de nous (2) a montré, en collaboration avec Ratsimamanga, que le chaulmoogra ainsi que tous ses dérivés dans la molécule desquels subsiste la double liaison cyclopenténylique caractéristique de ce produit naturel présentent la propriété de perturber la fonction cortico-surrénale. Ce pouvoir toxique se mesure facilement par la baisse des taux de l'acide ascorbique et de l'hormone corticale, déterminés par les méthodes classiques de dosage de ces substances. Or, le maintien du fonctionnement normal de la cortico-surrénale est une condition nécessaire préliminaire à tout essai de traitement antilépreux. Il n'est donc pas étonnant que les résultats de Kudicke n'aient pas été très encourageants, la plupart des substances essayées étant précisément des dérivés non saturés de l'acide chaulmoogrique, et présentant de ce fait le phénomène de toxicité vis-à-vis de la cortico-surrénale.

Nous avons alors préparé les cinnamates de dihydrohydnoocarpyle et de dihydrochaulmoogryle (3) (un mélange d'esters cinnamiques des alcools totaux avait été également préparé par Burschkies (4), mais nous n'avons pas trouvé d'indications sur son action vis-à-vis de la lèpre murine dans le travail de Kudicke précité).

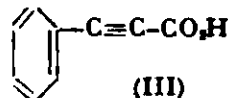
Ces 2 cinnamates, associés aux dihydrohydnocharpate et dihydrochaulmoograte d'éthyle, ont été introduits depuis en thérapeutique humaine, avec, semble-t-il, d'excellents résultats. Comme l'a montré l'un de nous (5), l'effet de ces esters doit être relié à l'action bactéricide bien connue de l'acide cinnamique (1) sur les germes acido-résistants. Comme le montrent les travaux de Schöbl (6) et ceux d'Adams (7), d'autres acides possèdent la même action : ce sont des dérivés aromatiques avec une ou deux doubles liaisons conjuguées au carboxyle et au noyau (acides furfurylacrylique (II), phénylpropionique (III), cinnamylidène-acétique, β -ombelliférone-acétique, etc.).



(I)

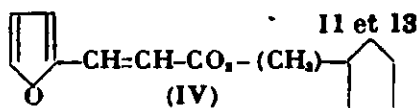


(II)

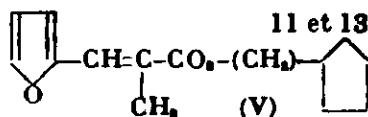


(III)

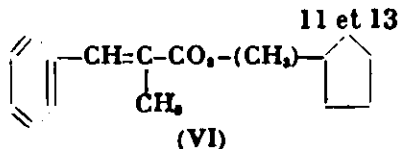
Ce fait nous a incité à préparer à partir de l'alcool hydnocharpique (nous adoptons ici la nomenclature de Wagner-Jauregg qui désigne ainsi les alcools totaux obtenus à partir du chaulmoogra) des esters dihydrohydnocharpiques d'acides du type de ceux dont l'activité bactéricide a été reconnue. Nous avons obtenu, par exemple, le furfurylacrylate (IV), l' α -méthyl-furfurylacrylate (V), l' α -méthyl-cinnamate (VI)



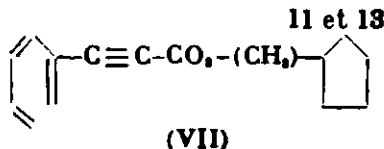
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

et le phénylpropionate (VII) de dihydrohydnocharpate. A l'heure actuelle, les composés (IV) et (VII) ont déjà été livrés à l'expérimentation clinique sur la lèpre humaine, après vérification de leur innocuité (des cobayes d'un poids moyen de 300 g supportent sans aucun symptôme d'intolérance des doses de plus de 2 cm³ à la fois de solutions à 10 0/0 de (IV) et de (VII) dans du dihydrochaulmoograte d'éthyle). Les premiers résultats obtenus sont encourageants.

Au point de vue chimique, la préparation de l'acide phénylpropionique se fait sans difficulté par la méthode classique à partir du cinnamate d'éthyle dibromé. L'acide furfurylacrylique se prépare soit par synthèse de Perkin (avec le furfural) soit mieux en condensant le furfural avec l'acétate d'éthyle en présence d'alcalis. L'acide α -méthylcinnamique s'obtient par la réaction de Reformatsky entre l'aldéhyde benzolique et l' α -bromopropionate d'éthyle, déshydratation et saponification. L'acide α -méthyl-furfurylacrylique se prépare de même à partir du furfural. Tous ces acides sont convertis en chlorures par SOCl₂, lesquels sont alors condensés avec l'alcool dihydrohydnocharpique. Ces travaux sont continués activement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Phénylpropionate de dihydrohydnocharpate. — Le chlorure d'acide se fait en ajoutant lentement à froid 1 molécule de SOCl₂ rectifié sur 1 molécule d'acide phénylpropionique. On chauffe au bain-marie quelque temps, évapore SOCl₂ et distille. Liquide incolore. E_b : 119°. L'estérification se fait en chauffant à reflux 3 heures au bain-marie un mélange équimoléculaire de chlorure d'acide et d'alcool dihydrohydnocharpique dissous dans du benzène. On reprend par l'éther, lave jusqu'à neutralité avec une solution de CO₂Na, puis à l'eau, et traite comme d'habitude, puis distille. Liquide visqueux E_b : 260° environ.

Furfurylacrylate de dihydrohydnocharpate. — Le chlorure de l'acide se fait comme précédemment, mais dans une atmosphère de gaz d'éclairage sec pour éviter l'oxydation. Liquide incolore E_b : 105°, jaunissant puis noircissant à l'air et à la lumière très rapidement. L'estérification doit se faire tout de suite, et également en atmosphère de gaz d'éclairage. On rectifie le produit brut de réaction sans faire de lavages. Liquide visqueux, jaunâtre E_b : 220° environ altérable à l'air et à la lumière.

α -méthylfurfurylacrylate de dihydrohydnocharpate. — L'acide α -méthylfurfurylacrylique obtenu par la méthode de Reformatsky est identique à celui décrit par Schmidt (8). Cet auteur l'avait préparé par oxydation de l'aldéhyde furfurylidène-propionique. Son amide se présente sous forme de plaques transparentes F. 137°. Le chlorure d'acide est un liquide fluide incolore E_b : 127°. plus stable que le

chlorure de furfurylacryle. L'ester dihydrobydnocaulique est un liquide E_{D_1} : 225°-230°.

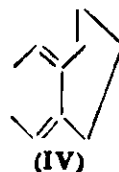
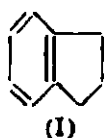
α -méthyl-cinnamate de dihydrobydnocaulyle. — Liquide E_{D_1} : 225°-230° de même aspect que le cinnamate correspondant.

(1) KUDICKE, *Medizin. Welt*, 1940, 1, 30; Th. WAGNER-JAUREGG, *Angew. Chem.*, 1942, 55, 197. — (2) B. HOI et RATSIMAMANGA, *C. B. Soc. Biologie*, 1941, 135, 1074; *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1941, 33, 459. — (3) C. B. Acad. Sc., 212, 1941, 1105. — (4) BURSCHKIES, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1940, 73, 405. — (5) B. HOI, *C. B. Soc. Biol.*, avril 1942. — (6) PRI-LIPPINS, *J. Sc.*, 1924, 25, 123. — (7) ADAMS et SACKS, *J. amer. chem. Soc.*, 1926, 48, 2395. — (8) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1881, 14, 575.

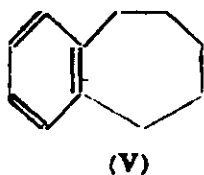
(École Polytechnique, Paris.)
(Laboratoire de Chimie organique.)

N° 15. — Effet Mille-Nixon et création de doubles liaisons dans les systèmes alicycliques. — I. Considérations sur les cycles heptagonaux; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (1.11.42).

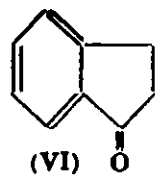
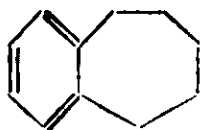
On sait que l'application de la théorie du tétraèdre aux carbures d'hydrogène cycliques porteurs de doubles liaisons (benzène, cyclohexène, cyclopentène, etc.), aboutit à la conséquence que les angles α formés par 2 valences simples possèdent des valeurs toujours inférieures à celles des angles β que forment les valences simples avec le plan des doubles liaisons. Si on tient compte, d'autre part, de la théorie des tensions de Baeyer-Sachse-Mohr, on aboutit à la conclusion qu'il existe une tension intraannulaire considérable chez le cyclopropène, que cette tension diminue progressivement quand on passe de ce carbure au cyclobutène puis au cyclopentène et au cyclohexène, ce dernier système étant dépourvu de tension (1). S'appuyant sur ces considérations, Mills et Nixon démontrent dans un mémoire devenu classique (2) que, des 2 formules (I) et (II) susceptibles de représenter la molécule de l'hydrindène, le schéma (II) correspond à l'édifice le plus



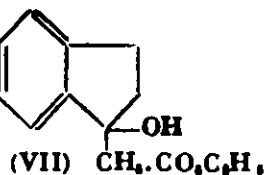
stable, et par conséquent, l'hydrindène à l'état pur ou dissous, doit être constitué surtout par des molécules (II). Au contraire, dans le cas de la tétraline, dont la molécule est multiplanaire, des 2 formules (III) et (IV), seul (III) représente une molécule sans tension. Depuis 1930, de nombreux auteurs ont étudié cette question, et apporté des arguments expérimentaux supplémentaires à ceux développés par Mills et Nixon (3). Toutefois, il ne semble pas, à notre connaissance, que le problème des systèmes bi-cycliques heptagonaux ait été encore posé, en particulier celui de la structure du benzosubérane (V). Le présent travail a pour but d'essayer de combler en partie cette lacune. On sait que l'action du bromacétate d'éthyle



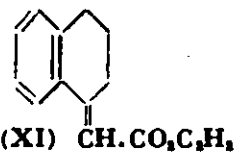
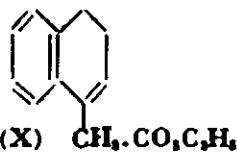
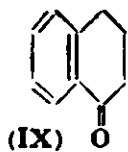
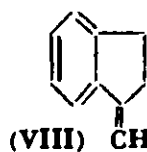
ou



→

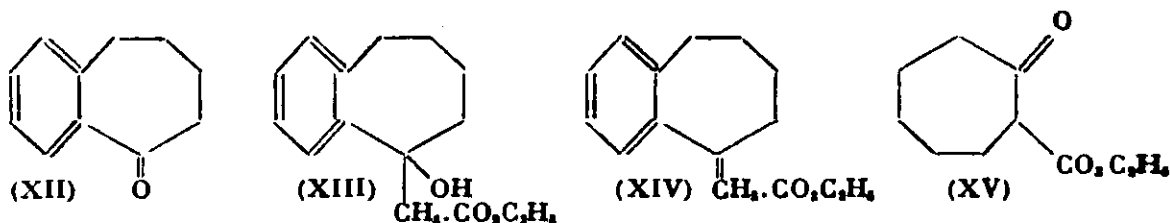


et du zinc sur l' α -hydrindone (VI) conduit à un α -oxyester peu stable (VII), qui se déshydrate facilement en l'ester éthylénique (VIII) (4). L'unité et la constitution



de ce dernier corps ont été fixées avec certitude grâce à l'oxydation permanganique qui régénère l' α -hydrindone. Au contraire, lorsqu'on effectue la même réaction de Reformatzski sur l' α -tétralone (IX) (5), et qu'on déshydrate l' α -oxyester formé, on obtient un mélange des 2 esters éthyléniques possibles (X) et (XI) où le premier prédomine de beaucoup. Ainsi donc, il est facile d'introduire une double liaison dans le cycle saturé de la tétraline, alors qu'il est impossible d'effectuer la même

opération sur l'hydrindène. A notre connaissance, aucune étude de ce genre n'a encore été essayée à partir de l' α -benzosubérone (XII). Nous avons pu faire réagir



cette cyclanone sur le zinc et le bromacétate d'éthyle, et obtenu un α -oxyester (XIII) qui, chose curieuse, est très stable, et se laisse distiller sans décomposition sous un vide même moyen. Ce corps a pu être déshydraté avec d'excellents rendements par l'acide formique en un ester éthylénique univoque auquel nous assignons la formule (XIV), car l'acide correspondant, obtenu par saponification, est oxydé par MnO_2 à froid en régénérant la benzosubérone. En conclusion, la déshydratation s'est faite de telle manière que la double liaison soit semicyclique et non endocyclique (ce fait rapproche l' α -benzosubérone de l' α -hydrindone et l'éloigne de l' α -tétralone). Autrement dit, il n'est pas possible, dans les conditions expérimentales utilisées, d'introduire une double liaison dans la portion alicyclique de la molécule du benzosubérane. Ceci est en parfait accord avec une observation de von Braun et Stuckenschmidt (6), selon laquelle le benzosubérane résiste aux essais de déshydrogénation par le soufre, et subit une destruction dans sa partie alicyclique, par passage sur PbO à chaud. Dans le même ordre d'idées, signalons aussi que Dieckmann (7) a remarqué que le cycloheptanone-(2)-carbonate-(1)-d'éthyle (XV) est énoisé dans une proportion (18 0/0) intermédiaire entre celle du cyclopentanone-(2)-carbonate-(1) d'éthyle (4,7 0/0) et celle du tétralone-(2)-carbonate-(1) d'éthyle (76 0/0). Toutes ces considérations montrent que, du point de vue de la théorie des tensions, les cycles heptagonaux occupent une place intermédiaire entre leurs homologues pentagonaux et leurs homologues hexagonaux. Toutefois, chez le benzosubérane, le noyau alicyclique est probablement multiplanaire comme chez la tétraline, ce qui fait que la tension intraannulaire en (V), si elle existe, doit être beaucoup moindre que celle qui doit régner en (II).

On peut aussi se poser maintenant la question suivante : les hydrindones, tétralones et benzosubérone sont-elles des corps unitaires ou bien sont-elles des mélanges d'isomères soit *cis-trans* (comme dans le cas des β -hydrindanones découverts par Hückel et Friedrich (8)), soit de Kékulé, soit des 2 variétés d'isomères réunies? Bien qu'aucun résultat expérimental ne vient encore éclaircir la question, il semble à notre avis qu'on doit envisager à la lueur des considérations qui précèdent, les hydrindones comme étant des corps purs alors que les tétralones et benzosubérone seraient probablement des mélanges d'isomères. Cette hypothèse est supportée par l'existence d'anomalies intéressantes de propriétés physiques qui n'ont pas été remarquées jusqu'ici : en règle générale les hydrindones (non substituées sur le noyau aromatique) et leurs dérivés (oximes, semicarbazones) fondent plus haut que les substances correspondantes en série hexagonale ou heptagonale. Cette anomalie est liée à la présence du noyau benzénique adjacent car elle ne se retrouve pas en général chez les cyclopentanones, cyclohexanones et leurs dérivés, comme le montre le tableau ci-dessous (données extraites de la littérature).

P. F. des cétones	P. F. des oximes	P. F. des cétones	P. F. des oximes
cyclopentanone : liquide	56°,5	cyclohexanone : liquide	89°,5-90°,5
2-méthyl- cyclopentanone : liquide	liquide	2-méthyl- cyclohexanone : liquide	43°-44°
α -hydrindone : 42°	148°	α -tétralone : liquide	102°,5-103°,5
β -hydrindone : 58°	155°	β -tétralone : 18°	88°

L' α -benzosubérone est liquide et son oxime fond à 104°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I° α -Benzosubéranol-acétate d'éthyle $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (XIII). — On dissout 35 g de benzosubérone dans 150 cm³ de benzène anhydre, ajoute à cette solution 40 g de bromacétate d'éthyle et 15 g de zinc pur en lanières et chauffe le tout au reflux après avoir ajouté un grain d'iode. Malgré cette précaution, la réaction est lente à démarrer : au bout de 10 minutes on perçoit la formation d'un trouble. On continue à chauffer 5 heures (jusqu'à disparition complète du zinc), ce qui provoque un

brunissement du mélange réactionnel. On décompose par la glace sulfurique, lave la couche benzénique à l'eau, sèche sur SO_2Na_2 , chasse le solvant et distille le résidu. Il passe à $188^\circ\text{--}192^\circ$ sous 12 mm 30 g d'un liquide visqueux qui cristallise aussitôt avec dégagement de chaleur. Après lavage à l'éther de pétrole et purification dans ce solvant on obtient de très gros cristaux prismatiques F. $67^\circ\text{--}70^\circ$ (trouvé: $72,5^\circ\text{C}$; 7,1 H; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$: $72,6^\circ\text{C}$; 7,0 H).

2° *Acide α -benzosubéranyl-acétique* $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$. — L'ester précédent est saponifié par la potasse alcoolique à 10 0/0 à chaud pendant 2 heures. L'excès d'alcool est chassé sous vide, on ajoute de l'eau, élimine l'insaponifié par l'éther et acidifie légèrement par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: l'acide précipité est essoré et cristallise par évaporation lente de sa solution dans l'alcool faible en longues aiguilles soyeuses F. 120° (trouvé: $70,72^\circ\text{C}$; 7,46 H; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$: $70,90^\circ\text{C}$; 7,27 H).

3° *α -Benzosubéranylidène-acétale d'éthyle* $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$ (XIV). — 22 g de l'ester (XIII) sont chauffés au reflux pendant 4 heures avec un excès d'acide formique pur commercial (à 96-98 0/0). Après refroidissement, on verse dans l'eau, extrait plusieurs fois par du benzène, lave la couche benzénique à l'eau, avec une solution de CO_2Na_2 , diluée, puis à l'eau et traite comme d'ordinaire. On obtient 15 g d'un liquide incolore E₁₁: $177^\circ\text{--}180^\circ$ (trouvé: $77,98^\circ\text{C}$; 8,02 H; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$: $78,26^\circ\text{C}$; 7,83 H).

4° *Acide α -benzosubéranylidène-acétique* $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$. — Par saponification de (XIV) par KOH alcoolique, on obtient un acide qui cristallise du benzène en longues aiguilles incolores F. 98° , n'ayant pas été réduit par l'amalgame de Na à 8 0/0 (trouvé: $77,18^\circ\text{C}$; 6,75 H; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$: $77,22^\circ\text{C}$; 6,43 H). Cet acide, traité par SOCl_2 , fournit un chlorure d'acide qui donne à son tour une amide $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$, cristallisant du benzène en paillettes brillantes F. 125° (trouvé: $7,22^\circ\text{N}$; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$: $7,0^\circ\text{N}$). L'oxydation permanganique de l'acide α -benzosubéranylidène-acétique (agiter 2 parties d'acide avec une partie de MnO_2K en solution à 1 0/0 à froid jusqu'à décoloration, filtrer; entraîner la benzosubérone à la vapeur d'eau) montre que la double liaison est bien semicyclique.

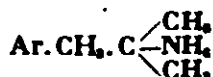
- (1) W. H. MILLS, 4^e Congrès de Chimie Solvay (Gauthier-Villars, Paris, 1931), p. 1. — (2) J. chem. Soc., 1930, p. 2510. — (3) Voir par exemple SIDGWICK et SPRINGALL, *Chem. Centrbl.*, 1937, 2, 1354. — (4) J. von BRAUN, DANZIGER et KÖHLER, *Ber.*, 1917, 50, 56. — (5) G. SCARFETER, *Ber.*, 1925, 58, 719. — (6) *Ber.*, 1923, 56, 1725. — (7) *Ber.*, 1922, 55, 2485. — (8) *Liebig's Annalen*, 1926, 451, 132.

(Laboratoire de Chimie organique à l'École Polytechnique, Paris).

N° 16. — Sur les amines grasses supérieures, α disubstituées et leurs dérivés, par MM. Ch. MENTZER, BUU-HOI et Paul CAGNIANT (29.7.42).

Les auteurs poursuivant leurs recherches sur les propriétés chimiques et physiologiques des amines α disubstituées, décrivent la synthèse d'un certain nombre de ces substances en série aliphatique et montrent l'intérêt que présente l'étude de ces corps et de leurs dérivés.

Nous avons récemment montré (1) que les amines aromatiques de formule générale



constituent une classe de substances présentant un très grand intérêt physiologique et thérapeutique. La substitution de radicaux gras en α par rapport au groupement aminé exalte souvent les propriétés pharmacodynamiques de la substance-mère et même dans bien des cas, fait apparaître des propriétés absolument nouvelles, telles que le pouvoir antiseptique, l'effet anesthésiant, spasmodique, etc. L'influence profonde qu'exerce la substitution en α sur les propriétés physiologiques et organoleptiques semble d'ailleurs être un phénomène tout à fait général. Ainsi, par exemple, les aldéhydes $\alpha\alpha$ -diméthylés sont particulièrement réputés en parfumerie. De même, au cours de recherches sur la chimiothérapie de la lèpre on a constaté que les acides gras supérieurs à chaîne normale (acide palmitique, stéarique) ne possèdent pas de propriétés inhibitrices vis-à-vis des bacilles acidorésistants alors que leurs isomères à chaîne ramifiée (en particulier ceux porteurs de substituants hydrocarbonés en α) comme l'acide α -méthylpentadécaneolique par exemple) sont très actifs vis-à-vis de ces germes. Ainsi, quelle que soit la nature de la fonction voisine, la substitution en α entraîne des conséquences biologiques importantes. Ces considérations nous ont incité à étudier la série des amines aliphatiques supé-

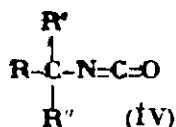
rieures de type (I), dans la molécule desquelles l'atome de carbone voisin du group-



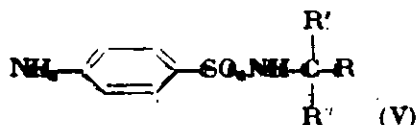
peuvent fonctionner porte 2 CH_3 . A notre connaissance, de telles amines n'ont pas encore été synthétisées jusqu'à présent. L'expérience que nous avons acquise au cours de l'étude des ω -phénylpropylamines α,α -disubstituées nous a suggéré que le meilleur moyen d'accéder à ce but était de réaliser la dégradation d'Hoffmann sur les amides des acides gras correspondants, ces amides devant être elles-mêmes



obtenues par coupure des acétophénone trisubstituées du type (III) au moyen de NH_2Na . L'expérience a confirmé nos prévisions et a montré que, si dans le cas classique des amines supérieures non substituées en α , la dégradation d'Hoffmann conduit directement aux nitriles correspondants, quand il s'agit des amides α,α -disubstitués, le phénomène d'empêchement stérique joue en faveur de l'obtention d'un ester isocyanique (IV) stable, isolable, que l'hydrolyse convertit aisément en

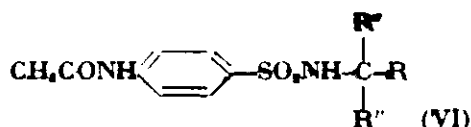


l'amine du type (I) correspondante. Les substances ainsi obtenues sont en général des liquides non cristallisables, sans odeur appréciable fournissant des chlorures très bien cristallisés. Ces amines nous ont également servi de point de départ pour la synthèse des sulfamilamides lipophiles du type V dont l'action sur les maladies



à germes acide-résistants ont à étudier, si l'on tient compte des résultats favorables obtenus par Crossley et ses collaborateurs dans la tuberculose expérimentale avec la dodécanoylsulfamilamide (2). En ce qui concerne les méthodes de synthèse employées les acétophénone du type (III) ont été préparées par condensation des acétophénone disubstituées sodées à l'amidure, avec différents bromures d'alcoyles supérieurs. On obtient ainsi par exemple avec de très bons rendements (90 D/0 environ) l' α,α' -diméthyllaurophénone que Haller avait synthétisé de façon beaucoup plus laborieuse en méthylant à fond la laurophénone... (3). Quant à la coupure amidique, elle se fait naturellement avec le meilleur rendement lorsqu'il s'agit de cétones α -diméthylées. A mesure que le poids moléculaire de l'un des substituants (ou des 2 à la fois) augmente, la proportion d'amide obtenue décroît comme d'habitude, et il se forme ici encore probablement un carbure ramifié et de la benzamide. Pour des radicaux suffisamment gros (décyle, dodécyle) il ne se forme aucune trace d'amide cherché, comme deux d'entre nous en ont malheureusement fait l'expérience au cours d'un essai de synthèse totale de l'acide phélique (4).

En ce qui concerne la synthèse des sulfamilamides correspondant à nos amines, notons que s'il est relativement facile de préparer les dérivés acétylés de type (VI),



la saponification de ces corps en sulfamilamides libres (V) est parfois délicate, et c'est ce qui explique que jusqu'ici, nous n'ayons pu obtenir qu'un seul corps répondant à ce type (paraaminophénylsulfamide de l' α,α' -diméthyl-nonadécylamine).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A) Préparation des bromures d'alcoyles supérieurs.

Elle se fait selon la technique proposée par O. Kamm et Marvel dans *Organic Syntheses* (5). La réaction consiste à chauffer l'alcool gras avec un excès de BrH concentré en présence d'acide sulfurique. Nous avons constaté que pour les alcools de poids moléculaire élevé (à partir de l'alcool laurique par exemple) la réaction se fait difficilement en raison du peu de miscibilité des 2 phases. Il importe alors, si on veut obtenir un bromure exempt de l'alcool correspondant, d'entretenir une ébullition violente. Remarquons, en outre, que les alcools gras du commerce sont des mélanges extrêmement impurs, sauf pour l'alcool stéarique. A partir de 360 g par exemple d'alcool laurique, nous avons obtenu par rectification 80 g de produit pur. Voici quelques constantes : bromure de décyle $E_b = 119^\circ$; bromure d'un décyle $E_b = 128^\circ-130^\circ$; bromure de lauryle $E_b = 144^\circ-146^\circ$; bromure de stéaryle $E_b = 178^\circ-180^\circ$.

B) Synthèse des acétophénone trisubstituées (III).

La condensation des bromures d'alcoyles avec les acétophénone sodées se fait dans le toluène pendant au moins 50 heures de chauffage au reflux. La réaction n'est jamais complète et on récupère toujours une certaine quantité des matières premières utilisées.

TABLEAU L

			Trouvé	Calculé
(1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ n \text{ C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$E_b = 183-189^\circ$	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$	C 82,5 H 11,8 C 82,0 H 12,0
(2)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ n \text{ C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$E_b = 207-210^\circ$	déjà préparée par Holler.	
(3)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ n \text{ C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$E_b = 215-220^\circ$	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$	C 83,7 H 11,73 C 83,4 H 11,26
(4)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ n \text{ C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$E_b = 215-220^\circ$	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$	C 83,54 H 11,54 C 83,4 H 11,26
(5)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ n \text{ C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$E_b = 228-230^\circ$	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$	C 83,51 H 11,54 C 83,51 H 11,26
(6)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ n \text{ C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$E_b = 228-232^\circ$	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}$	C 82,51 H 11,80 C 81,0 H 12,0

Toutes ces cétones sont des liquides incolores, fluides, ne donnant pas de semicarbazones à froid.

C) Coupure des trialkylacétophénone (III) par NH_3Na .

La cétone dissoute dans 5 à 6 fois son poids de toluène est chauffée à reflux pendant 4 à 6 heures avec 2 fois la quantité calculée de NH_3Na . On verse dans l'eau après refroidissement et acidule par quelques gouttes d'acide acétique : on obtient une émulsion qui décante difficilement. On lave à l'eau chaude la couche toluénique, la sèche, évapore le solvant dans le vide et le produit restant est recristallisé après distillation au besoin. En ce qui concerne la cétone 3 du tableau I la coupure ne fournit pas d'amide, mais un mélange complexe liquide ne présentant pas de point d'ébullition fixe.

Toutes les amides obtenues sont solides et constituent de belles paillettes incolores solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole.

TABLEAU II.

				Trouvé	Calculé
(1)	$n \text{ C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁₀ : 175-180° F. 58-59° (éther de pétrole).	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{ON}$	N 7,44	N 7,03
(2)	$n \text{ C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. 94-95° déjà obtenue par Haller. (C_8H_8 + éther de pétrole)			
(8)	$n \text{ C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. 85° (C_8H_8)	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ON}$	N 6,88	N 6,80
(4)	$n \text{ C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. 87-88° (C_8H_8)	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ON}$	N 5,62	N 5,58
(5)	$n \text{ C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	F. 84-85° (C_8H_8)	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{ON}$	N 4,32	N 4,13

D) Réaction d'Hoffmann sur les amides (II).

La technique-type est la suivante : 1/10^e de molécule d'amide pulvérisée finement est mise en suspension dans 125 cm³ d'eau, et on ajoute une solution de 16 g de brome dans 160 g d'une solution de potasse à 25 0/0. On agite bien jusqu'à ce qu'il se forme une huile qui surnage (environ 6 heures). On épuise l'isocyanate (IV) formé à l'éther et distille le produit. En ce qui concerne l'amide 5 du tableau II, il a fallu agiter pendant 24 heures pour que la dégradation soit complète.

Les isocyanates (IV) sont des liquides incolores, fluides, d'odeur faible.

TABLEAU III.

				0/0 N tr.	0/0 N calc.
(1)	$n \text{ C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁₀ : 120-130°	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$	7,24	7,10
(2)	$n \text{ C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁₀ : 144°	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ON}$	6,54	6,22
(8)	$n \text{ C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁₀ : 157-160°	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{ON}$	6,02	6,85
(4)	$n \text{ C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁₇ : 178-178°	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{ON}$	5,63	5,53
(5)	$n \text{ C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Eb ₁ : 165°	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{ON}$	4,33	4,15

E) Hydrolyse chlorhydrique des isocyanates (V).

L'hydrolyse se fait au moyen de ClH concentré en grand excès à reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux de CO₂, ce qui nécessite environ 30 minutes. On laisse refroidir, alcalinise fortement par la soude, extrait l'amine libérée à l'éther, et traite comme d'habitude. Les bases ainsi obtenues sont des liquides fournissant des chlorhydrates bien cristallisés peu solubles dans l'eau.

TABLEAU IV.

			0/0 N tr.	0/0 N calc.
(1)	$n \text{ C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ Eb ₂₀ : 110°	8,63	8,18
(2)	$n \text{ C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$ Eb ₁₇ : 130°	7,17	7,63
(3)	$n \text{ C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}$ Eb ₁₀ : 145°	6,69	6,57
(4)	$n \text{ C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{N}$ Eb ₁₄ : 165°	6,33	6,16
(5)	$n \text{ C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{N}$ Eb ₁₁ : 208°	4,71	4,50

TABLEAU V.

				0/0 Cl tr.	0/0 Cl calc.
(1)	$n \text{ C}_{11}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NCl}$	F. 120° (aiguilles feutrées méthanol + H ₂ O)	15,29	15,07
(2)	$n \text{ C}_{11}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NCl}$	F. 111-113° (aiguilles : méthanol + H ₂ O)	13,71	13,47
(3)	$n \text{ C}_{11}\text{H}_{21} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NCl}$	F. 106-107° (méthanol + H ₂ O)	10,64	10,21

F) Préparation des sulfanilamides correspondantes.

Le dérivé acétylé se prépare en dissolvant une molécule d'amine libre dans 4 à 5 fois son poids de pyridine anhydre; on ajoute à cette solution peu à peu la quantité calculée de chlorure de l'acide acétylsulfanilique. Il se produit un échauffement et tout se dissout bientôt. On laisse reposer 24 heures à la température ordinaire, puis on chauffe 10 minutes au bain-marie bouillant. On distille ensuite la pyridine sous vide, et cristallise le résidu dans l'eau ou dans l'alcool dilué. Pour enlever le groupement acétylé, on dissout le dérivé acétylé obtenu comme indiqué précédemment dans l'alcool à 95°, on ajoute le même volume de ClH pur, et chauffe à l'ébullition 30 minutes. Par refroidissement, le chlorhydrate cristallise. On libère ensuite la sulfamide par addition de soude diluée et la recrystallise dans l'alcool à 95°.

TABLEAU VI.

		Trouvé	Calc.
$\text{CH}_3\text{CONH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_n \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ paillettes brillantes F. 107° (éthanol + H ₂ O)	S 8,25	S 8,12
$\text{CH}_3\text{CONH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ paillettes nacrées F. 162° (méthanol + H ₂ O)	S 7,63	S 7,64
$\text{CH}_3\text{CONH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ paillettes F. 106° (méthanol + H ₂ O)	S 6,42	S 6,29
$\text{NH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ paillettes nacrées F. 81-83° (méthanol + H ₂ O)	S 7,11	S 6,86

Ces sulfamides donnent au contact de l'eau ou de l'alcool aqueux des solutions fortement moussantes. Leurs propriétés physiologiques seront décrites plus tard.

Nous remercions les Laboratoires français de Chimiothérapie de l'aide qu'ils nous ont apportée pour la réalisation de ce travail.

(1) MENTZER, BUU HOI et CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1942, 0, 818. — (2) CROSSLEY NORREY et HULTQUIST, *Am.*, 1989, 61, 2950 à 2955. — (3) HALLER, *Annales de Chimie*, 1914, p. 351. — (4) BUU HOI et P. CAGNIANT, expériences inédites.

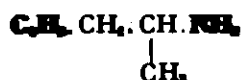
N° 17. — Recherches sur les amines α -disubstituées. β -1-Naphtyléthylamines et γ -1-Naphtylpropylamines α -disubstituées; par MM. P. CAGNIANT, C. MENTZER et BUU-HOI (8.8.42).

Les auteurs décrivent un certain nombre de naphtyléthylamines et de naphtylpropylamines α -disubstituées, dont les propriétés physiologiques semblent être à certains points de vue plus intéressantes que celles des dérivés correspondants de la série benzénique.

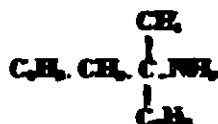
Partant de l'hypothèse selon laquelle l' α -disubstitution des phényléthylamines doit favoriser la manifestation de propriétés physiologiques nouvelles, l'un de nous (1) a préparé dans une récente communication l' α -diméthylphényléthylamine

de formule : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

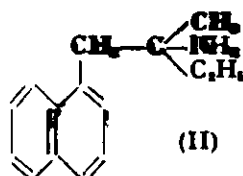
Comme a pu le montrer M. R. Gley (2) cette amine est moins toxique, moins hypertensive, mais aussi active sur le système nerveux central que la benzédrine :



Si maintenant on remplace l'un des méthyles en α par un groupement éthyle (3) ou phényle et benzyle (4), les amines obtenues ne sont plus hypertensives et ont complètement perdu leur activité stimulante sur le système nerveux central. Par contre, elles diminuent même légèrement la pression artérielle et présentent des propriétés sympathicolytiques et spasmolytiques prononcées (3). Mais les modifications physiologiques acquièrent un intérêt tout particulier quand on introduit des substituants sur le noyau phényle ou quand on remplace ce dernier par un noyau naphthyle. C'est ainsi que l' α -méthyl-éthyl-phényléthylamine :

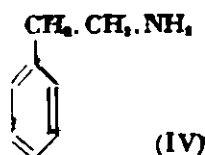
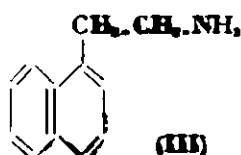


ne présente pratiquement pas d'action anesthésiante, alors que son homologue naphthalénique :

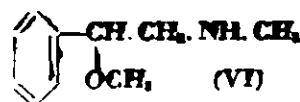


possède, à toxicité égale un pouvoir anesthésiant 1 fois 1/2 plus prolongé que la cocaïne (2).

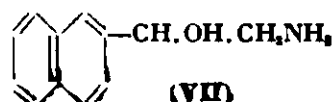
Encouragés par de pareils résultats, nous avons entrepris la synthèse de toute une série de dérivés du naphtalène et tout particulièrement du groupe des naphtyl-alcoylamines. En raison de la difficulté de leur préparation, de tels dérivés ont été jusqu'ici très rarement étudiés au point de vue pharmacologique. Cependant Windaus (5) a réalisé il y a quelques années la synthèse de l'homologue naphtalénique (III) de la tyramine (IV) qui n'a d'ailleurs qu'une faible activité physiologique.



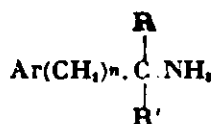
Après lui Madinaveitia (6) a préparé la N-méthyl- β -méthoxy- β -naphtyléthylamine (V) qui présente sur la patte de grenouille (méthode de Trendelenburg) une action vasoconstrictive 40 fois plus forte que celle du dérivé phényle correspondant (VI). D'autres dérivés du type VII ont été étudiés par Immediato et Allan R. Day (7) et par Fourneau et Tréfouët (M. et M^{me}) (7 a) :



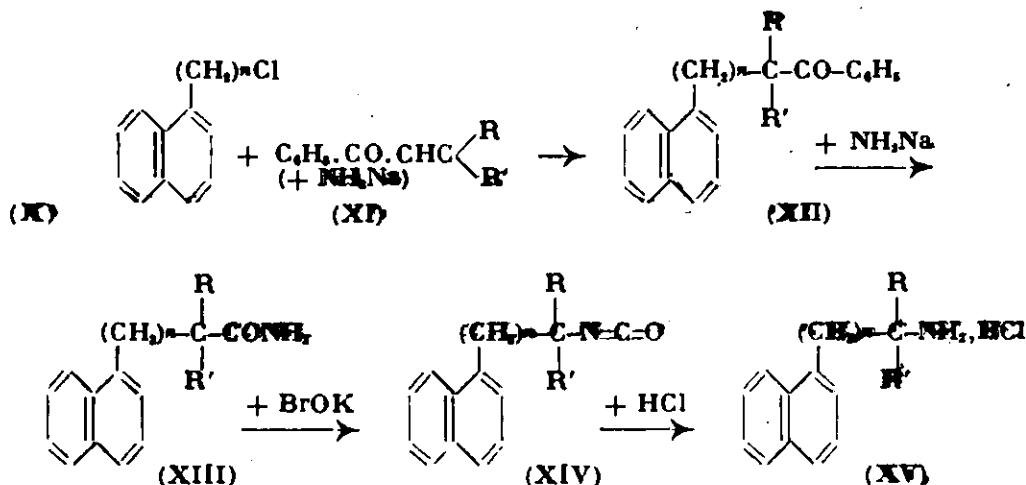
et enfin tout récemment R. Canals (8) a obtenu l'homologue tétrahydronaphthalénique (VIII) de l'éphédrine (IX) :



Malheureusement, l'action physiologique des substances VII et VIII n'est pas encore connue à l'heure actuelle. Les amines faisant l'objet de la présente communication répondent à la formule générale :



Ar étant un noyau naphtyle substitué ou non et R et R' des radicaux gras de faible poids moléculaire. Leur préparation s'effectue selon la méthode déjà décrite à propos de la synthèse des phénylalcylamines disubstituées (3), c'est-à-dire par action de l'hypobromite de potassium sur les amides provenant de la capture de cétones (XII), elles-mêmes obtenues par condensation des dérivés halogénés (X) avec des acétophénones disubstituées (XI). Comme nous l'avons déjà signalé à maintes reprises (1) et (3), la réaction de Hofmann aboutit là encore à un éther isocyanique (XIV) que l'acide chlorhydrique à chaud décompose en l'amine cherchée (XV) :



Les chlorhydrates ainsi obtenus sont bien cristallisés, mais peu solubles dans l'eau. La faculté de cristallisation et la solubilité dans l'eau diminuent quand le P. M. des radicaux R ou R' substitués en α augmente (fait que nous avons déjà remarqué dans la série des phénylalcylamines). Chose curieuse, certains des chlorhydrates sont solubles dans l'éther, ce qui rend leur purification particulièrement difficile.

Toutes les substances obtenues présentent un intérêt physiologique (spasmodique, sympatholytique, bactéricide) mais le pouvoir anesthésique local retient tout spécialement notre attention étant donné que nous avons à faire à un groupe de corps qui, contrairement aux esters des amino-alcools (novocaïne, etc..) ont une stabilité relativement grande et résistent à l'hydrolyse, même en milieu légèrement alcalin.

Les résultats détaillés de l'expérimentation physiologique seront publiés ultérieurement dans un autre périodique.

Nos recherches en vue d'obtenir des amines méthoxylées dans la série naphthalénique ainsi que des amines de la série tétrahydronaphtalénique se poursuivent.

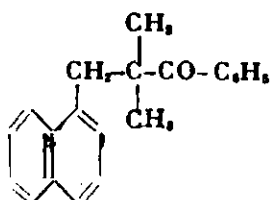
PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Matières premières.* — Les dérivés chlorométhylés employés pour la synthèse des cétones ont été préparés d'après la méthode de Darzens et Lévy (9), mais à une température inférieure à 60° (optimum 50°), ce qui évite la formation de résines.

Le bromure de β -1-naphtyléthyle qui nous a servi pour l'obtention des γ -1-naphtylpropylamines a été obtenu par action de P Br₂ sur l'alcool β -1-naphtyléthylé en solution chloroformique (rendement : 95 0/0) ;

2° *Cétones du type XII.* — Les cétones 1, 2, 3 et 4 ont été obtenues par condensation des dérivés chlorométhylés avec l'isopropylphénylcétone et l'éthylpropionphénone sodées au sein du toluène. Après 4 heures de chauffage à reflux, on traite comme d'habitude. De même, les cétones 5 et 6 ont été obtenues en condensant le bromure de β -1-naphtyléthyle, mais les rendements ne dépassent pas 60 0/0 par suite de formation de vinylnaphtalène en assez forte proportion.

1) naphtylméthyl-diméthylacétophénone :

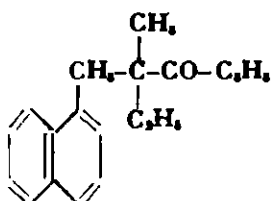


E_b : 245°-246°. Rendement 86 0/0.

C₂₁H₂₀O. Trouvé C : 87,4 H : 6,8 Calculé C : 87,5 H : 6,94.

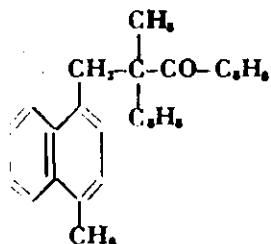
Liquide incolore très visqueux.

2) 1-naphtylmethyl-méthyléthylacétophénone :



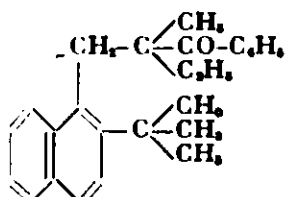
$E_{b_{10-11}}$: 252°-258°. Rendement 77 0/0.
 $C_{22}H_{20}O$ Trouvé C: 87,23 H: 7,17 Calculé C: 87,41 H: 7,28
 Liquide très visqueux.

3) 4-méthyl-1-naphtylmethyl-méthyléthylacétophénone :

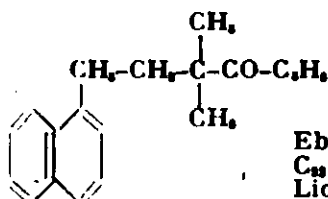


$E_{b_{11}}$: 236°-239°. Rendement 81 0/0.
 $C_{23}H_{22}O$ Trouvé C: 87,2 H: 7,31 Calculé C: 87,34 H: 7,59.
 Liquide très visqueux.

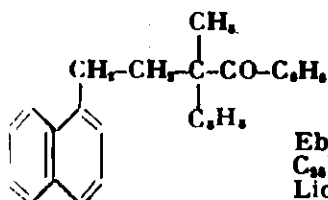
4) 2-tertio-butyl-1-naphtylmethyl-méthyléthylacétophénone :



$E_{b_{11}}$: 245°-248°. Rendement 71 0/0.
 $C_{25}H_{26}O$ Trouvé C: 87,15 H: 8,22 Calculé C: 87,02 H: 8,37.
 Liquide très visqueux.

5) β -1-naphtyléthyl-diméthylacétophénone :

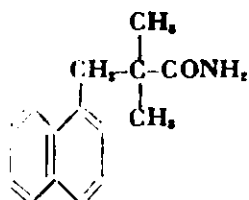
$E_{b_{11}}$: 265°-270°. Rendement 60 0/0.
 $C_{22}H_{20}O$ Trouvé C: 87,30 H: 7,15 Calculé C: 87,41 H: 7,28.
 Liquide visqueux.

6) β -1-naphtyléthyl-méthyléthylacétophénone :

$E_{b_{11}}$: 265°-270°. Rendement 48 0/0.
 $C_{23}H_{22}O$ Trouvé C: 87,18 H: 7,43 Calculé C: 87,34 H: 7,59.
 Liquide visqueux.

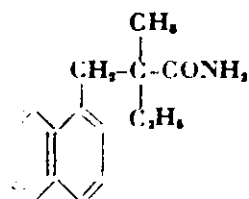
3° Amides du type (XIII). — La coupure des cétones précédentes a été effectuée comme d'ordinaire par NH_4Na au sein du toluène.

1) 1-naphtylmethyl-diméthylacétamide :



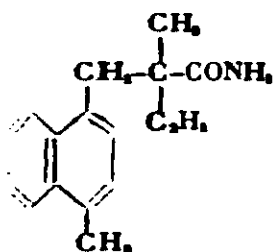
F: 91° $C_{17}H_{17}ON$ Trouvé N: 6,05 Calculé N: 6,16.
 Plaques losangiques transparentes (C_6H_6) + éther pétrole.
 Soluble dans le benzène.

2) 1-naphtylmethyl-méthyléthylacétamide :



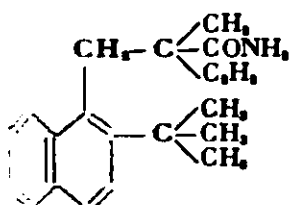
$E_{b_{11}}$: 255°-260° $C_{18}H_{19}ON$ Trouvé N: 5,6 Calculé N: 5,8.
 Liquide épais ne cristallisant pas.

3) 4-méthyl-1-naphtylméthyl-méthyléthylacétamide :



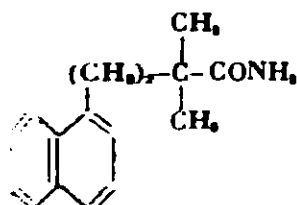
Eb₁₇ : 255°-260° C₁₇H₁₉ON Trouvé N : 5,07 Calculé N : 5,49.
Liquide visqueux ne cristallisant pas.

4) 2-tertiobutyl-1-naphtylméthyl-méthyléthylacétamide :



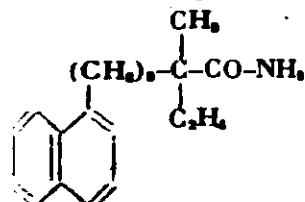
Eb₁ : 238°-242° C₂₀H₂₃ON Trouvé N : 4,48 Calculé N : 4,68.
Liquide visqueux.

5) β-1-naphtyléthyl-diméthylacétamide :



F. 141° C₁₆H₁₇ON Trouvé N : 5,71 Calculé N : 5,8.
Cristallise dans le benzène où elle est assez peu soluble.

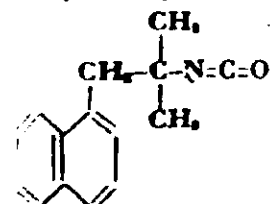
6) β-1-naphtyléthyl-méthyléthylacétamide :



Eb₁₈ : 252°-258° C₁₇H₁₉ON Trouvé N : 5,13 Calculé N : 5,49.
Liquide visqueux.

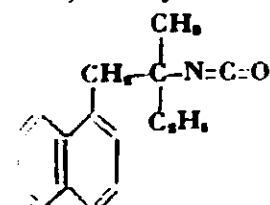
4° *Isocyanates du type XIV.* — La réaction d'Hofmann s'effectue normalement, les corps obtenus sont des liquides visqueux sans odeur appréciable.

1) Isocyanate d'α-diméthyl-β-1-naphtyléthyle :



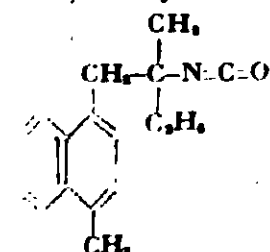
Eb₁₈ : 176°-180° C₁₆H₁₅ON Trouvé N : 6,07 Calculé N : 6,22.

2) Isocyanate d'α-méthyléthyle-β-1-naphtyléthyle :

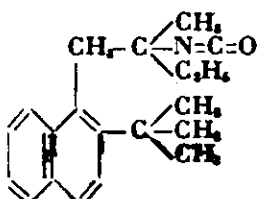
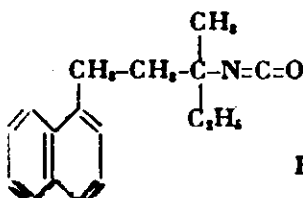
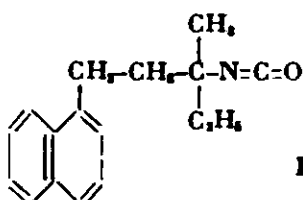


Eb₁₈ : 235°-240° C₁₆H₁₇ON Trouvé N : 5,5 Calculé N : 5,86.

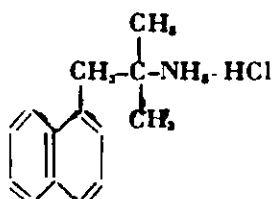
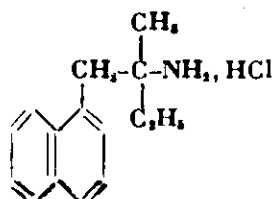
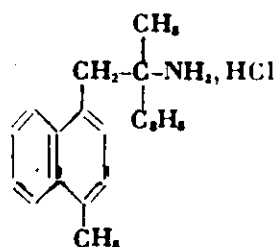
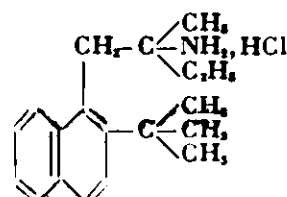
3) Isocyanate d'α-méthyléthyl-4-méthyl-β-1-naphtyléthyle :

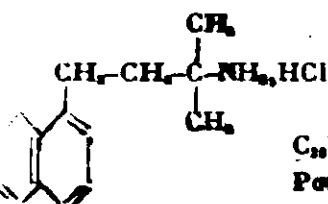
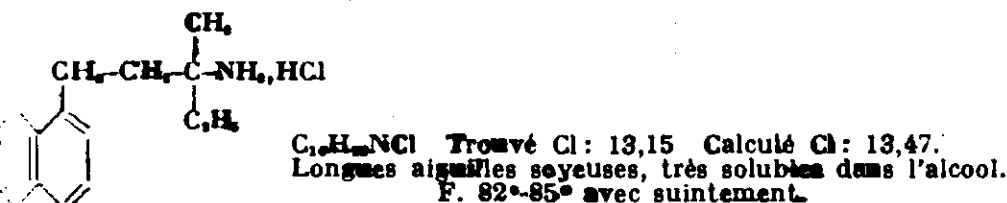


Eb₁₈ : 218°-220° C₁₇H₁₉ON Trouvé N : 5,36 Calculé N : 5,57.

4) Isocyanate d' α -méthyléthyl-2-tertiobutyl- β -1-naphtylméthyle :Eb₁₇: 225°-230° C₂₂H₂₁ON Trouvé N: 4,53 Calculé N: 4,745) Isocyanate d' α -diméthyl- γ -1-naphtylpropyle :Eb₁₇: 225°-230° C₁₈H₁₇ON Trouvé N: 5,43 Calculé N: 5,966) Isocyanate d' α -méthyléthyl- γ -1-naphtylpropyle :Eb₁₈: 223°-227° C₁₇H₁₇ON Trouvé N: 5,27 Calculé N: 5,57

5° Chlorhydrates d'amines (type XV). — L'hydrolyse chlorhydrique des isocyanates se produit sans difficulté et les chlorhydrates obtenus sont recristallisés.

1) Chlorhydrate de β -1-naphtyléthyl- α -diméthylamine :C₁₄H₁₅NCl Trouvé Cl: 14,81 Calculé Cl: 15,07.
Belles paillettes brillantes se décomposant par la chaleur.
F. inst.: 296°.2) Chlorhydrate de β -1-naphtyléthyl- α -éthylméthylamine :C₁₆H₁₉NCl Trouvé Cl: 14,03 Calculé Cl: 14,22.
Poudre blanche. F. inst.: 198°-199°.3) Chlorhydrate de 4-méthyl- β -1-naphtyléthyl- α -éthylméthylamine :C₁₆H₁₉NCl Trouvé Cl: 12,23 Calculé Cl: 13,47.
Fines aiguilles très solubles dans l'alcool.
Recristallisé dans CH₃OH + eau. F. 104°-106°.4) Chlorhydrate de 2-tertiobutyl- β -1-naphtyléthyl- α -éthylméthylamine :C₂₂H₂₇NCl Trouvé Cl: 11,53 Calculé Cl: 11,62.
Cristallise dans l'eau; fines aiguilles incolores très solubles dans l'alcool. F. inst.: 238°-239°.

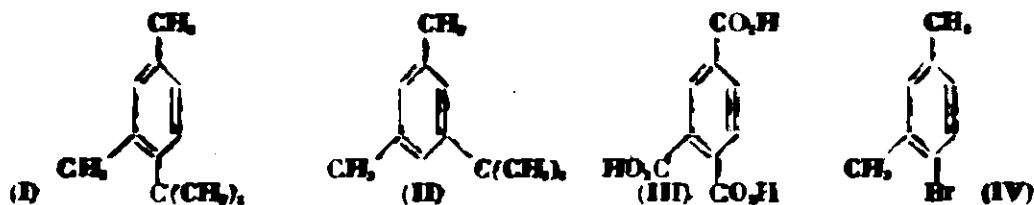
5) Chlorhydrate de γ -1-naphtylpropyl- α -diméthylamine :6) Chlorhydrate de γ -1-naphtylpropyl- α -éthylméthylamine :

Nous remercions les Laboratoires français de Chimiothérapie pour l'aide qu'ils nous ont apportée pour la réalisation de ce travail.

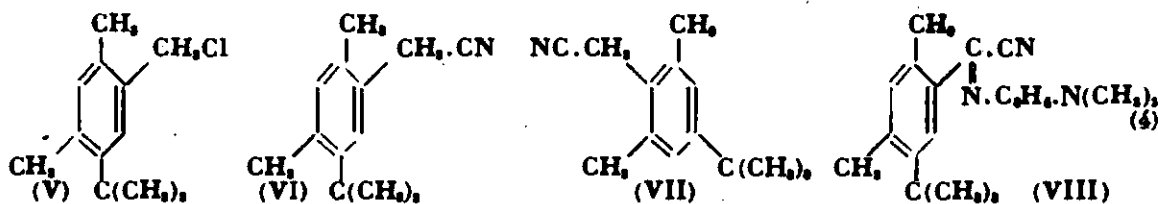
(1) C. MENTZER, C. R. Acad. des Sciences, 1941, 212, 521. — (2) GLEY, Expériences inédites. — (3) C. MENTZER, BUU-HOI et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., (5), 1942, 812. — (4) C. MENTZER, Expériences inédites. — (5) Ber. dtsch. chem. Ges., 94, 1120. — (6) Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 1919, 25, 601. — (7) J. Org. Chemistry, 1940, 5, 512-527 et Zentralblatt, 1942, 1, 341. — (7 a) Bull. Soc. Chim. (4), 1928, 48, 494. — (8) R. CANALS, Bull. Soc. Chim. (5), 1942, 18, 261. — (9) C. R. Acad. des Sciences 1936, 241, 76.

7° 18. — Clivage et migrations des radicaux tertiobutyles au cours des réactions chimiques. III. Du 1-3-diméthyl-4-tertiobutyl-benzène et de ses dérivés; par BUU-HOI et Pm CAGNIANT, (30.10.42).

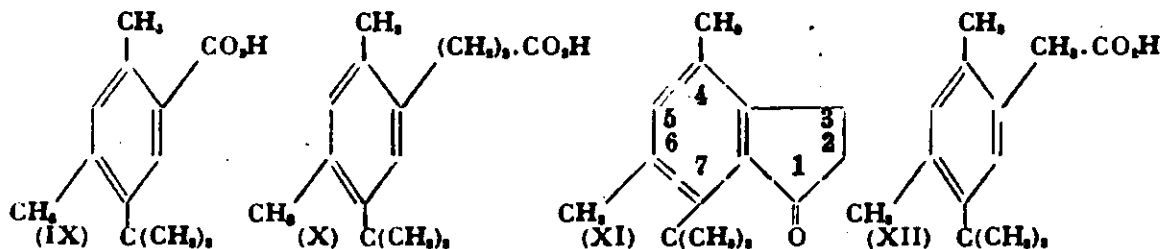
Dans notre second mémoire sur les migrations des radicaux tertiobutyles (1), nous avons pu démontrer que le carbure $C_{11}H_{14}$ obtenu par L. Irvin Smith et Nightingale (2) en faisant agir l'alcool butylique tertiaire sur le métaxylène en présence d'acide sulfurique concentré est non pas le 1-3-diméthyl-4-tertiobutyl-benzène (I) comme le prétendaient ces auteurs, mais bien le 1-3-diméthyl-5-tertiobutylbenzène (II) déjà connu et étudié depuis longtemps. En effet, ce carbure est identique en tout point à celui qu'on obtient quand on fait agir le chlorure de tertiobutyle sur le métaxylène en présence de Cl_2Al ou de Cl_2Fe et dont la constitution, déterminée avec certitude à l'aide de plusieurs réactions ayant donné des résultats convergents, est sûrement représentée par (II).



Dans le présent mémoire, nous étudions le véritable 1-3-diméthyl-4-tertiobutyl-benzène (I), que nous avons préparé en faisant agir le bromure de tertiobutyle sur le bromure de 1-3-diméthylphényl-l-magnésium (obtenu à partir de 1-3-diméthyl-4-bromobenzène (IV)). Remarquons d'ailleurs que, dans un article postérieur à celui cité en (2), Irvin Smith et H. O. Perry (3) ont dit avoir également obtenu le carbure (I) en faisant réagir le chlorure de tertiobutyle sur le magnésium du 4-iodo-métaxylène. La constitution de ce carbure a été fixée par ces savants grâce à l'oxydation en acide tricarboxylique (III). Cette fois-ci, nous sommes entièrement d'accord avec Irvin Smith: le carbure que nous avons obtenu par synthèse de Grignard est totalement différent de (II), et possède sûrement la formule (I). En effet, par action du formol et de CH_3 , nous avons obtenu un dérivé chlorométhylé (V) qui réagit sur CNK en donnant le cyanure de benzyle substitué (VI), qui, contrairement à ce que nous avons pu observer (4) sur l'isomère (VII), se combine aisément avec la *p*-nitrodiméthylamine pour donner une améthine (VIII). Cette réaction montre que l'une des 2 positions ortho par rapport au groupement méthylène réactif est libre. Par voie de conséquence, le carbure dont nous sommes partis ne pouvait avoir que la constitution (I). L'isomère



(VIII) est facilement hydrolysée par les acides minéraux dilués, et le cyanure d'acide ainsi obtenu est à son tour saponifiable en acide 1.3-diméthyl-4 tertio-butyl-



6-benzoïque (IX). En outre, la synthèse malonique effectuée sur (V) conduit à l'acide β [1.3-diméthyl-4-tertio-butylphényl]-propionique (X) dont le chlorure d'acide est cyclisable en l'indanone (XI), ce qui démontre encore une fois que la position ortho voisine du groupe tertio-butyle est libre. Notons que cette indanone, bien qu'étant isomère de la méthyl-tertio-butyl- α -tétralone ou de la tertio-butyl-benzosubérone déjà décrite par nous (5), ne sent pas l'odeur de bois de santal brûlant qui caractérise ces 2 dernières cétones.

En ce qui concerne la préparation de (I), signalons que la réaction se fait avec de très mauvais rendements (17 0/0 seulement) par suite de la décomposition de l'halogénure de tertio-butyle en isobutylène au contact de l'organomagnésien.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° 1.3-diméthyl-4-bromobenzène. — On verse goutte à goutte (3 heures) 260 g de brome sur un mélange de 168 g de méta-xylène et 1 g de fer en poudre. On laisse reposer 12 heures, verse dans l'eau, lave à l'eau, à la soude aqueuse et de nouveau à l'eau. Après trois rectifications, on obtient 250 g de dérivé bromé E : 204°-205°.

2° 1.3-diméthyl-4-tertio-butylbenzène (I). — 185 g de (IV) (1 mol.) dissous dans 500 cm³ d'éther sont versés goutte à goutte sur 24 g de Mg, la réaction étant activée par addition d'un grain d'iode. Après l'addition du dérivé bromé, on chauffe une heure au bain-marie, laisse refroidir, et ajoute goutte à goutte 150 g de bromure de tertio-butyle (1 mol. + un petit excès). Le mélange réactionnel s'échauffe et il se dégage de l'isobutylène en grandes quantités. On refroidit alors par un courant d'eau et laisse au repos 12 heures; on chauffe ensuite pendant 3 heures (jusqu'à cessation de dégagement gazeux), laisse refroidir, et traite comme d'ordinaire. On obtient 27 g de carbure (I) E : 210°-214° comme l'indiquent Irvin Smith et Perry).

3° 1.3-diméthyl-4-tertio-butyl-6-chlorométhyl-benzène (V). — Les 27 g de (I) sont additionnés de 7 g de trioxyméthylène et 7 g de Cl_2Zn ; on agite le mélange tout en y faisant passer un courant de ClH sec et chauffant à 60° pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave fréquemment à l'eau, sèche sur SO_3Na , et distille sous vide. On obtient 17 g d'un liquide incolore E_{11-11} : 165°-170° (trouvé : 17 Cl, calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$: 16,8 Cl).

4° 2.4-diméthyl-5-tertio-butyl-phénylacétonitrile (VI). — 10 g de (V) sont chauffés 2 heures avec 6 g de CNK dissous dans le moins possible d'eau et 70 cm³ d'alcool à 96°. On chasse l'alcool, reprend le nitrile à l'éther, lave plusieurs fois à l'eau, sèche sur SO_3Na , évapore l'éther et distille le résidu. On obtient 7 g d'un liquide incolore, visqueux, E_{11} : 183°-185° (trouvé : 7,2 N; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$: 7 N).

5° Acide 2.4-diméthyl-5-tertio-butyl-phénylacétique (XII). — Le nitrile précédent est saponifié par chauffage avec la potasse alcoolique pendant 32 heures. On obtient un liquide visqueux, incolore, n'ayant aucune tendance à la cristallisation, E_{11} : 203 (trouvé : 76,2 C; 9,4 H; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2$: 76,3 C, et 9,1 H). Cet acide donne sous l'action de SOCl_2 un chlorure qui engendre une amide $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$ cristallisant du benzène en fines aiguilles F. 139°-140° (trouvé : 6,6 N; calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$: 6,4 N).

6° p-diméthylaminoanile du cyanure de 2.4-diméthyl-5-tertio-butyl-benzoyl (VIII). — 2 g du nitrile (VI) sont dissous avec 1,50 g de p-nitrosodiméthylaniline dans 20 cm³ d'alcool. Par addition de 3 à 4 gouttes de lessive de soude concentrée, on observe un virage rapide de la couleur de la solution (du vert au rouge brun). Après 2 heures de repos, il y a un dépôt de cristaux qu'on purifie par recristalli-

sation dans l'alcool. On a ainsi de beaux cristaux rouge orange peu solubles dans l'alcool, F. 108° (trouvé: 12,9 N; calculé pour $C_{11}H_{11}N$: 12,6 N).

7° *Acide 2.4-diméthyl-6-tertiobutyl-benzolique (IX)*. — L'azométhine précédente se dissout dans SO_2H , dilué au 1/10° et, par léger chauffage, il se précipite une huile jaune qui est le cyanure de l'acide (IX) à l'état brut. Sans isoler ce corps (qui est d'ailleurs instable en milieu acide et perd CNH), on l'extrait à l'éther, et le saponifie par 15 minutes d'ébullition avec la soude à 10 0/0. Par acidification, il se précipite l'acide (IX) qu'on recristallise dans le benzène. Paillettes incolores F. 173° (trouvé: 75,6 C; 8,5 H; calculé pour $C_{11}H_{11}O_2$: 75,7 C; 8,7 H). L'amide correspondante cristallise du benzène en paillettes F. 194° (trouvé: 7,1 N; calculé pour $C_{11}H_{11}ON$: 6,8 N).

8° [*2.4-diméthyl-6-tertiobutyl-benzyl*]-malonate d'éthyle. — 7 g de (V) sont condensés en milieu alcoolique avec 8 g de malonate d'éthyle sodé par 1,1 g de sodium dans 15 g d'alcool. Après 3 heures de chauffage à reflux, on traite comme d'ordinaire. On obtient 8 g d'un liquide très visqueux E_b : 219°-220°, qui se saponifie en un acide malonique liquide, donnant par décarboxylation.

9° *L'acide β [2.4-diméthyl-6-tertiobutylphényl]-propionique (X)*. — Cet acide distille à 210° sous 16 mm et se présente après cristallisation dans le benzène (où il est peu soluble) sous forme de touffes d'aiguilles F. 152° (trouvé: 76,7 C; 9,3 H; calculé pour $C_{11}H_{11}O_2$: 76,9 C; 9,4 H). L'amide correspondante cristallise du benzène (où elle est très soluble) en aiguilles feutrées F. 114° (trouvé: 6,2 N; calculé pour $C_{11}H_{11}ON$: 6,0 N). Le chlorure de l'acide (X) se prépare par $SOCl_2$ en milieu chloroformique.

10° *4.6-diméthyl-7-tertiobutyl-1-cétohydrindène (XI)*. — Le chlorure de l'acide précédent est cyclisé au sein du benzène à 0° par Cl_2Al . On laisse reposer une nuit à la température ordinaire, fait le vide pour éliminer ClH , et traite comme d'ordinaire. La cétone distille à 170°-175° sous 16 mm et, après cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de touffes d'aiguilles F. 106°, douées d'une odeur aromatique faible, ne rappelant que de très loin celle de la tétralone ou de la benzosubérone isomères (trouvé: 82,3 C; 18,6 H; calculé pour $C_{11}H_{11}O$: 82,6 C; 18,4 H). La semicarbazone qui se forme sans difficultés, cristallise de l'alcool où elle est peu soluble, en aiguilles fines F. inst. 240° (par chauffage progressif, il y a décomposition) (trouvé: 15,8 N; calculé pour $C_{11}H_{11}ON$: 15,4 N).

(1) *Bull. Soc. chim.* (5) 1942, 9, 889 — (2) *J. amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 101. — (3) *J. amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 1412. — (4) *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, 2, 727. — (5) *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 214, 115; *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, 8, 111.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique, Paris).

N° 19. — Étude de la constitution moléculaire de la cytisine. Preuve de la structure pyridocolique de cet alcaloïde; **par H. LECOQ (21.11.42).**

Dans une thèse (1) consacrée à la fonction aminoxyde nous avons étudié la préparation, l'analyse et la dégradation des oxydes d'amines tertiaires éthylées et allylées. A cette occasion nous nous sommes demandé comment se comporte l'azote secondaire d'un alcaloïde, la cytisine. Ce travail (*) nous a permis d'établir un certain nombre de faits qui nous ont amené à fixer d'une façon définitive la constitution de cet alcaloïde.

La cytisine, également appelée ulexine, sophorine, baptitoxine, est un alcaloïde peu connu, bien que très répandu dans la nature, car il constitue le principe actif du *Cytisus Laburnum* (2) (Cytise Aubour ou faux Ebénier), arbre ornemental de la famille des légumineuses de beaucoup de nos jardins (3).

Extraction de la cytisine du Cytisus Laburnum. — N'ayant pas trouvé, dans le commerce, de la cytisine en quantité suffisante, nous avons dû l'extraire des graines du *Cytisus Laburnum*. Nous avons essayé trois méthodes d'extraction.

a) *Méthode de Partheil* (2). — Elle consiste à traiter pendant 24 heures la poudre (graines, gousses, écorces) par une quantité suffisante d'alcool à 94° contenant environ 60 0/0 d'acide acétique glacial; on filtre, on lave à l'alcool; le filtrat est évaporé à siccité et le résidu repris par l'eau; on filtre à nouveau pour éliminer les graisses et la chlorophylle; la solution aqueuse est déféquée à l'acétate de plomb;

(*) Il nous est agréable de témoigner notre chaleureuse reconnaissance à M. le Professeur Polonovski qui a bien voulu nous permettre d'effectuer ce travail sous sa direction autorisée dans son Service de Biochimie de la Faculté de Médecine de Paris.

(1) H. LECOQ, Contribution à l'étude de la fonction aminoxyde; Thèse d'agrégation de l'Enseignement supérieur, Liège, 1942. — (2) *Laburnum anagyroides*, Mod.

(2) A. PARTHEIL, *Ber. d. ch. G.*, 1890, 23, 3201; 1891, 24, 634. — (3) C. KLEIN, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Vienne, 1933, Ed. J. Springer.

l'excès de ce métal est précipité à l'acide sulfhydrique, dont on chasse l'excédent par chauffage, tout en faisant passer un courant d'air dans la solution; celle-ci est alors rendue alcaline et soumise à plusieurs épuisements au chloroforme; ce dissolvant en extrait l'alcaloïde; on purifie la cytisine par cristallisation dans l'alcool.

Ce procédé est très long et nous a donné un rendement médiocre (voir plus loin); nous croyons que la défécation élimine une partie importante du principe actif.

b) *Méthode de Klein* (3). — Un poids déterminé de poudre est traité par une quantité équivalente de potasse caustique solide et ensuite par de l'eau, de façon à former une pâte; celle-ci est extraite au Soxhlet par le chloroforme pendant plusieurs heures; la solution chloroformique est évaporée à sec, le résidu est repris par l'eau; la cytisine base est en effet soluble dans l'eau; on filtre pour séparer les graisses; on évapore à sec la solution aqueuse et on purifie le résidu par cristallisation de l'alcool; ce mode opératoire nous a donné un rendement supérieur à celui de la méthode précédente.

c) *Méthode de Plugge* (4). — Dans la cartouche d'un extracteur Soxhlet on place un mélange de quantités égales de poudre de Cytise (graines, gousses, fleurs) et de chaux fraîchement éteinte; on extrait le principe actif au chloroforme pendant trois à quatre heures; la solution chloroformique est évaporée à sec; le résidu est repris par l'eau; on filtre la solution aqueuse qui est évaporée; on fait cristalliser l'alcaloïde de l'alcool.

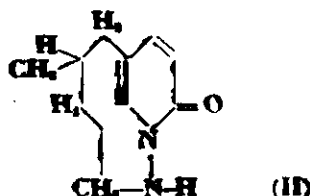
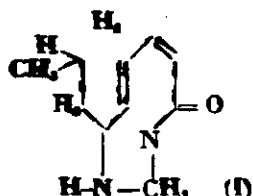
C'est la méthode que nous considérons comme la meilleure sous le rapport du rendement en cytisine:

Méthodes employées	Quantités de cytisine extraites de 100 g	
	de graines	de gousses
1. Partheil	0,24	—
	0,18	—
2. Klein.....	1,06	0,23
	1,14	0,31
3. Plugge	1,30	0,34
	1,27	0,29

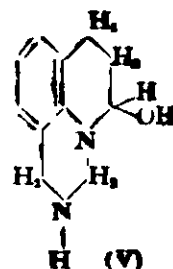
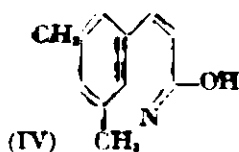
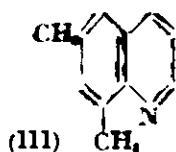
Propriétés. — La cytisine, quelle que soit la méthode d'extraction suivie et malgré de nombreux essais de purification, est toujours très légèrement colorée en jaune; elle ne se présente jamais sous forme bien cristallisée, mais comme une poudre semi-cristalline, très hygroscopique F. 152°.

Constitution de la cytisine.

Formules de structure. — La cytisine est soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme; insoluble dans l'éther, l'acétone, l'alcool amylique. Elle répond à la formule brute $C_{11}H_{14}N_2O$. Sa structure a fait l'objet de nombreux travaux chimiques: Späth (1), après de longs travaux d'analyse et de synthèse de la cytisine, proposa la formule (I) suivante contenant le noyau quinoléique et un cycle iminazole.



Ewins (2) adopta une formule semblable mais en liant les deux azotes directement l'un à l'autre en un cycle pyrazolique; Ewins, par une réduction énergique de la cytisine, a pu obtenir un composé de formule brute $C_{11}H_{14}N$, qu'il appelle *β-cytisoline* et qu'il a prouvé être la 6.8-diméthylquinoléine (IV).



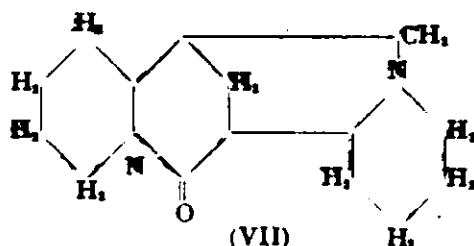
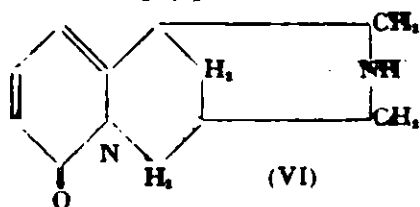
(4) P. C. PLUGGE, *Arch. der Pharmacie*, 1895, 333, 297.

(1) E. SPÄTH, *Monatsh. f. Chemie*, 1919, 40, 15 et 93. — (2) A. J. EWINS, *Journ. Chem. Soc.*, 1913, 103, 97.

Ce composé, par oxydation faible en milieu alcalin en présence de sulfate de diméthyle, suivie de saponification, lui a fourni le dérivé correspondant hydroxylé, la cytidine (IV), qu'il a identifiée avec la 2-hydroxy-6,8 diméthylquinoléine :

Freund et Gauff (3) proposèrent pour la cytidine par la formule (V); elle comprend un noyau benzénique associé à un cycle pyridique hydrogéné.

Dans un ouvrage plus récent de Klein (4), on trouve pour la cytidine la configuration suivante à noyau pipéridique (VI); cette conception résulte des travaux de R. H. Ing (5).

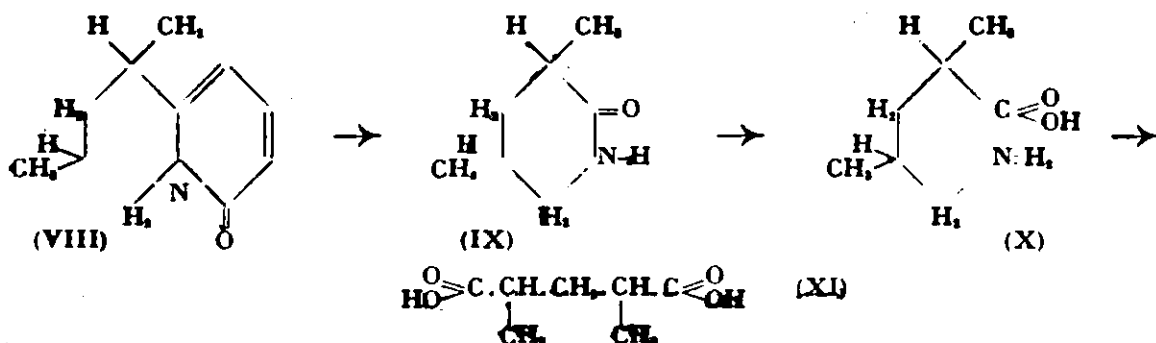


Cette formule s'apparente à celle de la spartéine, dont un dérivé d'oxydation (VII) a été obtenu synthétiquement par Cleme et Raper (6) et repose sur l'obtention, par dégradation du dérivé acétylé de la cytidine, de la méthyl-3-amyl-5-pipéridine.

Rappelons que Späth, après de nouveaux travaux de dégradation faits en collaboration avec Galinovsky (7), s'est également rallié à la structure pipéridique.

La méthyl-3-amyl-5-pipéridine soumise à une déshydrogénation en présence de palladium à 180°-190° fournit la méthyl-3-n-amyl-5-pyridine, qui, oxydée par le permanganate de potassium en milieu acide, conduit à l'acide β -méthylnicotinique, P.F. 214°-215°.

D'autre part, les mêmes auteurs, en partant de l'iodométhylate de N-méthylcytidine, sont arrivés, toujours par la dégradation de Hoffmann, à un produit qui, hydrogéné catalytiquement en présence de palladium, donne un composé de formule brute $C_{11}H_{17}ON$ et qu'ils appellent : tétrahydro-semi-cytisilène; ce corps aurait, d'après eux, la formule VIII ci-dessous. Par ozonisation ce produit donne un dérivé lactamique $C_8H_{11}ON$ (formule IX) ce qui prouve que l'azote tertiaire de la molécule du composé $C_{11}H_{17}ON$ est relié à un groupement $>C=O$; la lactame chauffée à 100° avec ClH en tube scellé fournit un acide aminé (X), qui, oxydé par MnO_4K , fournit l'acide α,α' -diméthylgultarique (XI).



Ajoutons encore que Fischer (1), à la suite de l'étude spectrographique de la cytidine, donna la préférence à la structure quinoléine, tandis que Maury (2) de son côté adopte la constitution à noyau pipéridique de Ing.

Recherches nouvelles.

Devant la diversité des formules de structure attribuées à la cytidine, nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de la constitution de cette base aminée. Nous avons été amené à entreprendre cette recherche à la suite d'essais d'aminooxydation de l'atome d'azote tertiaire de cet alcaloïde.

A cet effet, nous faisons agir, soit H_2O_2 à 30/0 soit H_2O_2 à 30 0/0 sur la cytidine; dans aucun cas nous n'avons obtenu l'aminooxyde désiré mais dans le premier cas nous récupérons un aldéhyde aminé et dans le second un acide aminé.

(3) FREUND et GAUFF, *Arch. Pharm.*, 1918, 266, 23. — (4) G. KLEIN, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Vienne, 1933, Ed. J. Springer.

(5) R. H. ING, *Journ. Chem. Soc.*, 1931, p. 2195 et 1932, p. 2778. — (6) G. R. CLEME et RAPER, *Journ. Chem. Soc.*, 1933, p. 644.

(7) E. SPÄTH et F. GALINOVSKY, *Ber. d. ch. G.*, 1933, 66, 1338; 1932, 65, 1526.

(1) H. FISCHER, *Die Anwendung der Spektroskopie*, Zurich, 1925, p. 246. — (2) J. MAURY, Thèse de Doctorat en Pharmacie, Toulouse, 1937, Ed. Imprimerie du Centre.

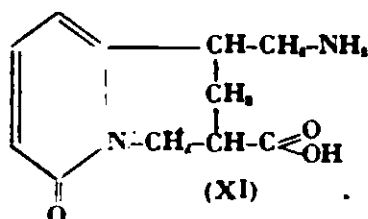
Nous rapportons la dernière de ces deux expériences,

2,5 g de cytisine sont dissous dans 20 cm³ de perhydrol; on note un dégagement gazeux; nous laissons la réaction se poursuivre à la température ordinaire pendant 24 heures, puis nous chauffons pendant 10 heures au bain-marie à 60° sous réfrigérant à reflux; nous évaporons ensuite à siccité; le résidu sec est soluble dans l'éther et l'alcool, duquel il cristallise en tablettes; [F. 157° dec.]. Cette substance n'est pas une oxamine car elle est insoluble dans l'eau et ne donne pas la réaction de coloration avec l'anhydride acétique.

Nous avons déterminé son poids moléculaire pour cryoscopie dans le benzène :

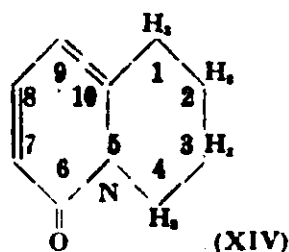
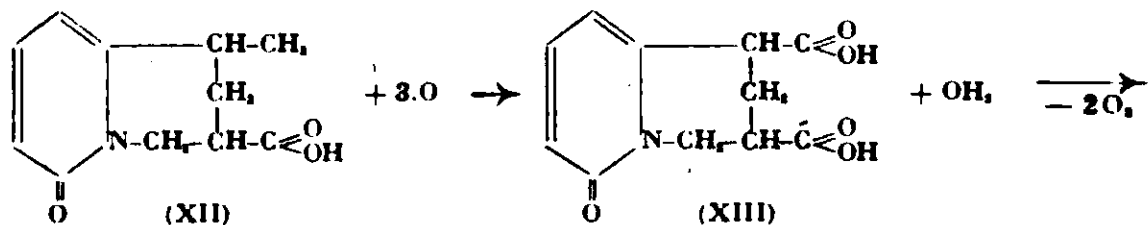
Trouvé : 223,4; 221,9; 224,3. Calculé : pour C₁₀H₁₄N₂O₂ : 222.

(a) Partant de la conception de Ing, nous avons attribué la formule suivante à l'acide aminé obtenu, acide que nous appellerons acide *cytisique* (XI).



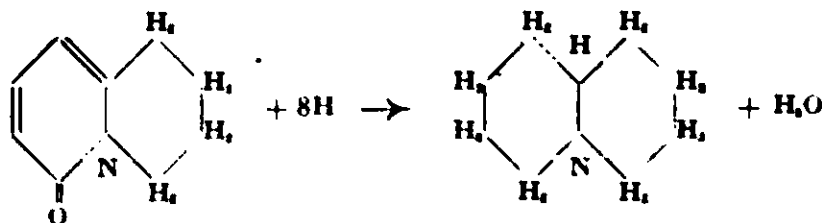
Cette formule résulte de l'ouverture du cycle pipéridique au niveau de l'azote secondaire.

Si cette formule est exacte, une désamination doit nous fournir le dérivé ci-dessous (XII) :



Continuant cette dégradation, une oxydation du groupement CH₂ en CO₂H, suivie d'une décarboxylation du biacide obtenu (XIII), doit faire apparaître un composé à noyau pyridocolique : la tétrahydro-1,2,3,4-ceto-6-pyridocoline (XIV).

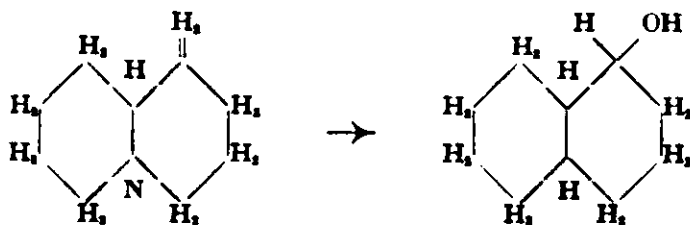
Ce dernier dérivé n'est pas connu, mais comme le complexe octahydré a été préparé par synthèse (1), il suffira pour l'identification finale de le réduire :



L'octahydropyridocoline est un produit huileux lourd qui bout à 75° sous 14 mm de pression. Le picrate cristallise de l'alcool en prismes (F. 213°); l'iodométhylate cristallise également en prismes de l'acétone (F. 283°); le picrolonate fond à 189°.

Nous avons dit que si la réduction n'est pas aussi complète il peut y avoir formation d'hydroxy-1-octahydropyridocoline.

(1) G. R. CLEMO et G. RAMAGE, *Journ. chem. Soc.*, 2, p. 437.



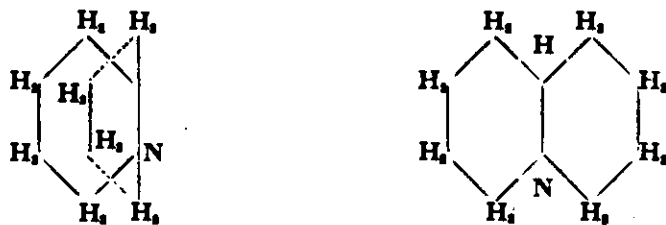
L'hydroxy-1-octahydropyridocoline est solide; son point de fusion est à 65°-68°; sous 13 mm de pression, elle bout à 120°.

La céto-4-octahydropyridocoline, isomère de la base précédente (la céto-1-octahydropyridocoline), a été également préparée par Clemo et ses collaborateurs (2); en partant du γ -2-pyridylbutyrate d'éthyle ils obtiennent, par chauffage à reflux avec ClH et réduction par le sodium et l'alcool, la céto-4-octahydropyridocoline (substance d'aspect huileux, E. à 20 mm = 146°).

A partir de cette base cétonique, les auteurs précités n'ont pas préparé le dérivé hydroxy-, mais ils ont passé directement à l'*octahydropyridocoline*.

En réduisant la céto-2-octahydropyridocoline ils ont obtenu une octahydropyridocoline différente, ils concluent à une forme isomère *trans*; c'est également une substance huileuse, P. E. 1 mm = 74°-76°; picrate P. F. 194°; picrolonate P. F. 245°.

Ils distinguent de la sorte la pyridocoline A, forme *cis* et la pyridocoline B, forme *trans*.



b) Etude expérimentale de l'acide cytisique.

Essais de dégradation: Désamination. — La désamination de l'acide cytisique a été réalisée par la méthode classique; elle consiste dans la formation du dérivé diazotique de l'amine et la destruction du chlorure de diazonium par l'alcool éthylique:



En pratique, on effectue ces deux réactions en un seul temps en traitant par le nitrite d'amyle.



Nous dissolvons 5 g d'acide cytisique dans 15 g d'alcool absolu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet; on chauffe légèrement au bain-marie tout en laissant couler goutte à goutte 2,5 g de nitrite d'amyle par l'entonnoir à robinet; la réaction est vive avec dégagement d'azote; quand tout le nitrite est ajouté, on chauffe encore une demi-heure au bain d'eau; on laisse refroidir, il se précipite un produit jaune qu'on essore.

Nous avons recueilli 1,17 g d'une substance désaminée, soluble dans l'acétone, moins dans l'éther et le benzène, insoluble dans l'eau et l'alcool; en solution aqueuse elle est acide au tournesol, son point de fusion est 189°-190° après recristallisation de l'acétone; il s'agit donc de l'acide cytisique désaminé (XII).

En effet, le poids moléculaire de cette substance par cryoscopie dans le benzène est 207,9 (calculé 207).

Le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl a donné les valeurs suivantes 6,92 et 6,51; calculé 6,76.

Le filtrat provenant de la désamination a été acidifié par l'acide chlorhydrique et chauffé à l'ébullition quelques minutes; il se précipite une nouvelle quantité (2,94 g) de substance jaune qui, après recristallisation de l'acétone, fond à 189°-190° comme la précédente; c'est également l'acide désaminé qui, avant acidulation du filtrat, était à l'état d'éther éthylique.

Le produit ainsi désaminé, si la formule XII que nous adoptons est exacte, peut être appelé la *tétrahydro 1.2.3.4-méthyl-1-carboxy-3-céto-6-pyridocoline*.

Oxydation du groupement CH_2 . — L'oxydation du groupement CH_2 a été effectuée par le bichromate en milieu sulfurique de la façon suivante: 3 g de substance ont été oxydés dans un ballon à fond rond par 60 cm³ de bichromate de potassium

(léger excès) dans l'acide sulfurique à 20 0/0 sur bain-marie en agitant électriquement la masse.

Après refroidissement il se précipite un produit brun; nous en recueillons 3,2 g; cette combinaison est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans l'acétone, le chloroforme, moins dans le benzène. Après recristallisation de l'acétone elle fond à 214°-216°. Ce composé est acide au tournesol et à l'hélianthine; le poids moléculaire déterminé par cryoscopie (P. M. 239,6; calculé 237) autorise à lui attribuer la formule XIII.

Décarboxylation. — La décarboxylation de cet acide a été effectuée par la méthode à la chaux fraîchement éteinte et desséchée; dans un tube à combustion en verre peu fusible, long de 30 cm, fermé à une extrémité, on place un mélange intime de une partie d'acide (2,5 g) et trois parties de chaux (7,5 g); l'autre extrémité du tube est reliée à un coude auquel fait suite un ballon à distiller, relié lui-même à une trompe à vide.

Le tube à combustion est placé sur une grille inclinée.

On commence par chauffer la partie inférieure (a) de la grille pour arriver progressivement en (b); on fait le vide par la trompe; sous 11 mm de pression il passe un liquide brun foncé qu'on recueille dans le ballon.

Le produit obtenu (XIV) est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène; les solutions sont brunes; il a d'abord fallu les filtrer pour les débarrasser du charbon et d'autres impuretés solides qu'elles contiennent; nous avons ensuite voulu purifier la solution par la méthode chromatographique de Tswett (1), appliquée avec beaucoup de succès par Kuhn et ses collaborateurs et étudiée récemment par Lederer (2).

Nous avons fait des essais de purification de notre produit tantôt en solution dans l'éther de pétrole, avec l'oxyde d'alumine comme substance adsorbante, tantôt en solution aqueuse avec le talc dans la colonne chromatographique.

Dans les deux cas les impuretés sont retenues par la substance adsorbante et on récupère un filtrat incolore, mais celui-ci, par évaporation, se recolore aussitôt et il se dépose un produit brun; après dessiccation dans l'exsiccateur nous avons dosé l'azote et nous avons retrouvé :

N° 9,24 9,24 9,27 9,30 calculé : 9,39.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau nous a donné les résultats ci-après : 136,84 et 148,15; calculé : 149.

Le point de fusion du produit est impossible à déterminer; la moindre élévation de température le fait noircir.

Réduction par l'hydrogène. — Si le composé auquel nous avons affaire est, comme nous le présumons, la tétrahydro 1.2.3.4-céto-6 pyridocoline, la réduction par l'hydrogène doit nous conduire, soit à l'octahydropyridocoline si elle est complète, soit à l'oxy-6-octahydropyridocoline.

a) **Procédé catalytique.** — Le procédé d'hydrogénation catalytique que nous avons employé est celui de Fokin (1) au noir de platine étudié par Willstaetter (2), Paal (3) et leurs collaborateurs ainsi que par Vavon (4); on met la matière à réduire en solution dans un dissolvant organique, on y ajoute le noir de platine et on y laisse arriver l'hydrogène, tout en agitant mécaniquement.

Nous avons utilisé un appareil qui nous permettait de mesurer l'hydrogène adsorbé et de travailler sous pression constante (40 mm de mercure) à l'abri de l'air.

Nous avons dissous 4,5 g du produit brun précédent dans l'acide acétique concentré et ajouté 0,5 g de noir de platine fraîchement préparé d'après la méthode Lœw (5).

2,32 litres d'hydrogène ont été absorbés; soit 0,2067 g d'hydrogène.

Puisque nous supposons que le corps que nous réduisons est la tétra-1.2.3.4-céto-6-pyridocoline, que peut donner ce composé quand on le soumet à la réduction?

Comme nous le disions précédemment, il peut fournir soit l'octahydropyridocoline si la réduction est complète; dans ce cas il y a 8 atomes d'hydrogène absorbés par molécule de substance; soit, si la réduction est incomplète, le dérivé alcoolique, l'hydroxy-6-octahydropyridocoline; dans ce cas 6 atomes d'hydrogène seulement sont nécessaires.

Dans le premier cas on doit trouver pour 4,5 g de substance 0,2416 g d'hydrogène absorbé et 0,1812 g dans le second cas.

Puisque nous trouvons 0,2067 g d'hydrogène, nous pouvons affirmer qu'une

(1) M. TSWETT, *Ber. d. ch. G.*, 1908, 41, 1352. — (2) E. LEDERER, *Chimie et Industrie*, 1935, 33, 1072.

(1) FOKIN, *Ztsch. f. Electroch.*, 1906, 12, 749. — (2) WILLSTAETTER et MAYER, *Ber. d. ch. G.*, 1908, 41, 1475. — (3) PAAL et GERUM, *Ber. d. ch. G.*, 1907, 40, 2209. — PAAL et ROTH, *Ber. d. ch. G.*, 1908, 41, 2282. — (4) G. VAVON, *C. R.*, 1909, 149, 997; *Bull. Soc. chim. France*, 1927, 41, 1253. (5) Lœw, *Ber. d. ch. G.*, 1890, 23, 289.

molécule de notre substance est hydrogénée par plus de 6 et moins de 8 atomes d'hydrogène; nous allons voir en effet que l'hydrogénation, telle qu'elle a été effectuée, ne donne pas un des produits précédemment cités, mais un mélange des deux.

Le liquide jaune-brunâtre, provenant de l'hydrogénation, est filtré sur filtre sans cendres pour le priver du platine et de traces de produits de polymérisation; le filtre calciné au rouge vif permet de récupérer le platine.

Le filtrat est alcalinisé par du carbonate de potassium et agité avec de l'éther dans une ampoule à décantation de façon à extraire les produits hydrogénés.

On obtient une solution étherée jaune clair qui, évaporée à sec, laisse une poudre jaune.

Cette substance étant soluble dans l'éther de pétrole, fut purifiée par chromatographie sur oxyde d'alumine; celui-ci retient un composé jaune sur une hauteur de 5 cm à la partie supérieure; le filtrat évaporé laisse un résidu blanc qui, de l'alcool, cristallise en petites tablettes; ce n'est donc pas l'octahydropyridocoline qui est liquide; nous recueillons ainsi 0,25 g environ de ce produit, après plusieurs extractions étherées de la liqueur de réduction; cette dernière reste colorée en jaune, ce qui est dû au fait qu'elle renferme une substance plus soluble dans l'eau que dans l'éther; on peut en déduire que l'hydrogénation catalytique ne donne pas un seul produit réduit mais au moins deux, comme nous le présumons.

Le composé cristallisé, précédemment recueilli, fond à 71°-72°. Puisque l'octahydropyridocoline est liquide, si la substance soumise à la réduction catalytique est bien la tétrahydro-1.2.3.4-céto-6-pyridocoline, le produit cristallin obtenu doit être l'hydroxy-6-octahydropyridocoline, car, nous avons vu expérimentalement, que 6 à 8 atomes d'hydrogène sont absorbés pendant l'hydrogénation :

L'hydroxy-6-octahydropyridocoline était inconnue, mais non son isomère, l'hydroxy-1-octahydropyridocoline préparée synthétiquement par Clemo; celle-ci est également solide et fond à 65°-68°; il était par conséquent nécessaire de faire l'analyse organique élémentaire du nouveau composé; elle nous a donné les chiffres suivants :

C : 69,59; H : 11,63; N : 9,12; Calculé pour $C_8H_{11}ON$. C : 69,67; H : 10,97; N : 9,03.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 155,21 correspond aussi à la formule théorique.

Nous avons préparé le dérivé acétylé de ce produit par l'anhydride acétique dans le benzène; l'indice d'acétyle correspond à un hydroxyle alcoolique dans la molécule; déterminé par la méthode directe de Benedikt et Ulzer (1) et par celle de Wenzel (2) par distillation de l'acide acétique.

De ce qui précède il est permis de conclure que c'est bien à l'hydroxy-6-octahydropyridocoline que nous avons affaire; pour en fournir une nouvelle preuve nous avons effectué une réduction plus complète de cette substance, c'est-à-dire, que nous avons essayé d'arriver à l'octahydropyridocoline.

β) *Procédé de Clemmensen*. — A cet effet, nous avons employé la méthode de réduction de Clemmensen (3) à l'amalgame de zinc, (préparé par le procédé de cet auteur (4) en plaçant du zinc granulé ou en poudre dans une solution de chlorure mercurique à 5 0/0 pendant plusieurs heures).

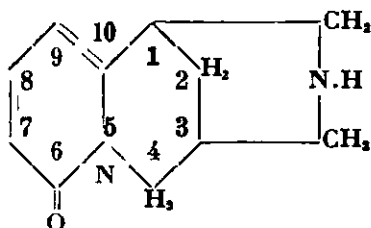
Après réduction, la solution acide (ClH) est filtrée pour enlever l'excès de zinc puis alcalinisée par le carbonate de potassium et enfin extraite par l'éther; l'éther évaporé laisse un résidu huileux contenant un peu de zincate de potassium; on le traite par un peu de chloroforme qu'on laisse évaporer lentement; on recueille ainsi un liquide épais, incolore; nous en avons préparé quelques sels : le picrate, le picrolonate, le chloroaurate et le chloroplatinate.

Dans le tableau suivant nous rapportons les points de fusion que nous avons déterminés et nous les comparons aux valeurs trouvées par Clemo et ses collaborateurs sur les dérivés de pyridocoline synthétique :

Sels	Points de fusion déterminés par Clemo		Points de fusion des sels de notre produit
	pyridocoline A (cis)	pyridocoline B (trans)	
Picrate.....	213°	194°	214°
Picrolonate	189°	245°	189°
Chloroaurate.....	170°	—	171°
Iodométhylate.....	283°	—	283°-285°
Chloroplatinate	—	—	248°

De ces chiffres, il est donc permis de conclure que c'est bien à la *cis*-octahydropyridocoline, que nous avons affaire.

En conclusion, nous avons ainsi démontré que la cytosine a une structure *pyridocolique*, ce qui nous autorise à écrire avec certitude la formule déjà proposée par Ing.



Mais les travaux de cet auteur démontraient uniquement l'existence d'un cycle pipéridique dans la structure moléculaire de la cytosine, tandis que nos recherches prouvent que ce cycle est accolé à un noyau pyridocolique; nos travaux nous permettent en plus de fixer l'emplacement de l'azote secondaire dans la molécule et d'affirmer que la cytosine est la tétrahydro-1.2.3.4-céto-6-pyridocolyle-1.3-diméthylcyclamine.

On pourrait objecter que la position 1.3 du chaînon $\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$ n'est pas encore démontrée et qu'elle serait tout aussi bien en 2.4 du cycle pyridocolique. Mais cette supposition n'est pas acceptable étant donné que la dégradation d'Hoffmann de la molécule de cytosine conduit à la méthyl-3-amyl-5-pipéridine et non à l'hexyl-5-pypéridine.

Le groupe céto $\text{C}=\text{O}$, situé en 6 — comme l'a prouvé Späth en préparant la lactame par ozonisation — peut, à notre avis, prendre la forme tautomère énolique, surtout en solution aqueuse acide.

Cette façon de voir nous est dictée par certains caractères analytiques de la cytosine: tout d'abord la coloration rouge que donnent les sels ferriques avec la cytosine en solution n'est-elle pas due à l'hydroxyle énolique?

En second lieu, le « réactif des phénols » de Folin et Denis modifié par Wu (5) donne, avec la cytosine en présence de carbonate sodique, un résultat positif, c'est-à-dire une coloration bleue.

Le réactif de Millon donne aussi à l'ébullition avec la cytosine une réaction des phénols: on obtient une belle coloration rouge, et même formation d'un précipité jaune-rougeâtre s'il y a suffisamment de produit; ce précipité est soluble dans l'acide acétique en lui communiquant une teinte jaune rougeâtre.

Enfin, ne serait-ce pas à cette double fonction de l'oxygène qu'il faudrait attribuer la solubilité de cet alcaloïde dans l'eau et sa très faible réaction basique malgré ses deux atomes d'azote aminé?

(1) BENEDIKT et ULZER, *Monatshefte f. Chemie*, 1887, 8, 41. — (2) WENZEL, *Monatshefte f. Chemie*, 1899, 18, 659.

(3) CLEMMENSEN, *Ber. d. ch. G.*, 1914, 47, 6837. (4) 1913, 46, 1837.

(5) WU, *Journ. of. Biol. Chem.*, 1922, 51, 33.

(Service de Biochimie Médicale du Professeur Polonovski).

N° 20. — Action de l'hypoiodite sur quelques bases pyridiniums et bis-pyridiniums substituées ou non dans le noyau; par M. J. A. GAUTIER (20.10.42).

L'absorption de l'iode en milieu alcalin par les bases pyridiniums, signalée par Karrer, Schlenk et Euler, dépend en réalité de l'état de substitution du noyau pyridique; seuls, les pyridiniums β -substitués se comportent comme l'ont indiqué ces auteurs, tandis que les pyridiniums non substitués sont indifférents vis-à-vis de l'hypoiodite; par contre, les bis-pyridiniums à deux noyaux β -substitués consomment deux fois plus d'iode que les pyridiniums simples de la même série.

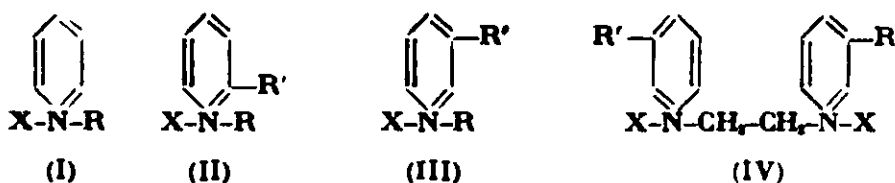
L'iode absorbé est réduit à l'état d'iodure minéral, sans se substituer dans la molécule organique, comme l'admettaient Neisser et Slotta. Son action oxydante affecte vraisemblablement les produits de décomposition alcaline des bases pyridiniums.

Au cours des dernières années, Karrer, Euler et leurs collaborateurs ont identifié la cozymase à un nucléotide à fonction pyridinium et montré qu'on devait rapporter ses propriétés déshydrogénantes au noyau pyridique à azote quintivalent; à l'occasion de ces recherches, Karrer, Schlenk et Euler (1) signalent qu'une molécule de cozymase absorbe, à froid et en milieu alcalin, 6 à 7 atomes d'iode; ils montrent, de plus, que c'est là encore la fonction pyridinium qui est responsable de l'absorption d'iode, et, après avoir traité comparativement divers autres sels de pyridiniums quaternaires, ils concluent qu'à l'inverse des bases pyridiques à azote trivalent, les bases pyridiniums se comportent comme la cozymase.

Ayant reconnu, pour ma part, la facile oxydation des pyridiniums quaternaires,

J'étudie présentement l'action sur ces composés de réactifs oxydants variés, et j'ai, en particulier, observé la réaction de l'hypiodite avec des pyridiniums de constitution très diverse.

J'ai constaté à cette occasion que l'absorption d'iode ne constitue pas un phénomène général et qu'elle était en rapport avec l'état de substitution du noyau pyridique. J'ai mis en œuvre successivement des sels quaternaires à noyau pyridique non substitué (I), puis des pyridiniums α et β -substitués (II et III), enfin des bis-pyridiniums résultant de la condensation de deux noyaux β -substitués sur une même molécule de dérivé di-halogéné symétrique (IV).



Les résultats ont été les suivants :

Les pyridiniums β -substitués, qu'avaient surtout étudiés Karrer et ses collaborateurs, réagissent effectivement comme l'ont indiqué ces auteurs; de leur côté, les composés bis-pyridiniums qui possèdent deux noyaux β -substitués consomment deux fois plus d'iode que les précédents; mais par contre les sels quaternaires à noyau pyridique non substitué n'absorbent en aucune façon cet halogène. Quant aux pyridiniums α -substitués, ils consomment encore de l'iode, mais en quantité plus faible que leurs congénères de la série α : la réaction semble suivre ici un cours différent.

Il apparaît donc que l'absorption d'iode constitue une propriété spécifique de la fonction pyridinium substituée sur le noyau. Cette conclusion est corroborée par le fait que les restes fixés à l'azote n'ont montré, dans les diverses molécules essayées, aucune influence sur la consommation de l'halogène.

Je me suis préoccupé, d'autre part, du sort de l'iode ainsi absorbé. Dans un travail sans lien avec celui de Karrer et ses collaborateurs, Slotta et Neisser (2) observent que l'acide nicotinique ne réagit pas avec l'hypiodite, tandis que son dérivé quaternaire bétainique, la trigonelline, absorbe l'iode en milieu alcalin. Les auteurs donnent de cette dualité de comportement l'explication suivante : la trigonelline réagirait par sa fonction pyridinium en s'oxydant en pyridone; cette dernière fixerait ultérieurement de l'iode de substitution et serait finalement profondément décomposée avec formation d'iodoforme.

En réalité, cette hypothèse n'est pas applicable au cas des sels quaternaires de la série proprement pyridique, qui ne fixent pas l'iode; dans le cas de la série nicotinique (β -substituée), elle paraît se heurter encore à deux objections : d'une part, dans mes expériences je n'ai pas pu en général isoler l'iodoforme en proportion tant soit peu importante; d'autre part, j'ai observé qu'au contraire, en fin d'expérience, tout l'iode introduit se retrouvait à l'état d'ion iodhydrique, titrable directement.

L'explication de Neisser et Slota ne paraît donc pas pouvoir être retenue sans confirmation complémentaire; il semble plus logique d'admettre que l'iode manifeste seulement, dans les conditions présentes, ses propriétés oxydantes sans se substituer sous forme organique; son pouvoir oxydant, très régulier pour les pyridiniums β -substitués ainsi qu'en témoigne la constance des résultats obtenus, s'exerce vraisemblablement aux dépens des produits de décomposition alcaline du composé pyridinium; on sait en effet qu'en milieu alcalin les hydroxydes de pyridiniums sont susceptibles de transposition (3) et parfois de décyclisation; il est permis de supposer que l'état de substitution du noyau pyridique, qui conditionne l'absorption de l'iode, n'est pas, d'autre part, sans influence sur l'aptitude à s'ouvrir que peut présenter le cycle azoté. Je tente présentement d'isoler les produits de cette décomposition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dans leurs expériences, Karrer, Schlenk et Euler ont utilisé des méthodes microanalytiques qui leur permettent de traiter des prises d'essai de pyridinium de l'ordre de 0,001 millimol, en solution M : 3.000. J'ai dû pour ma part me contenter d'une semi-microtechnique : les prises d'essai ont été uniformément de 0,1 millimol, et la concentration finale d'environ M : 1.600; par contre, le rapport entre les prises d'essai et l'excès d'iode et d'alcali utilisés correspond exactement aux conditions choisies par Karrer et ses collaborateurs.

Mode opératoire. — On dissout 0,1 millimol de chaque pyridinium dans 1 cm³ d'eau : on ajoute 150 cm³ d'iode 0,01*n*, 4 cm³ de soude *n*, et on laisse reposer

60 minutes à l'obscurité à la température du laboratoire. On acidifie alors par $\text{ClH } n$, et, après 10 minutes, l'iode libéré est titré par $\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2 0,1 n$.

Résultats. — Le tableau ci-joint rapporte quelques-uns des résultats observés; on voit que les pyridiniums à deux noyaux substitués consomment de 12,5 à 13,6 atomes d'iode, soit sensiblement le double des 6 à 7 atomes indiqués par Karrer et ses collaborateurs; les pyridiniums β -substitués à un seul noyau absorbent, selon les cas, de 7,3 à 8,2 atomes, tandis que pour les pyridiniums qu'ils ont mis en œuvre, Karrer et ses collaborateurs trouvent des chiffres variant de 6,35 à 7,84. Les pyridiniums non substitués dans le noyau n'absorbent pratiquement pas l'iode (*). Enfin avec l'iodométhylate d' α -picoline, représentant de la série α -substituée, la réaction semble suivre un cours particulier: dans les conditions de concentration fixées, l'absorption d'iode se limite à environ 4,4 atomes par molécule même si on prolonge le contact avec l'hypodite et on observe la formation d'iodoforme en quantité sensible (**).

Composés traités	Prises d'essai en mg (0,1 millimol.)	$\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ 0,1 n consommé (pour 150 cm ³ d'iode 0,01 n)	Nombre d'atomes d'iode consommés par molécule
<i>Témoin</i>	—	14,90	—
Amide nicotique libre	12,2	14,85 14,90	— 0,10
Dérivés de la Pyridine :			
Iodométhylate de pyridine	22,1	14,8	0,2
Chlorohydroxyéthylate de pyridine..... ($\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)	15,95 15,95	14,8 14,9	0,2 0,1
Dérivés β-substitués :			
Sulfométhylate de l'acide nicotique (1)...	24,9	6,80 7,10	8,20 7,90
Chlorohydroxyéthylate de l'acide nicotique (1)..... ($\text{Cl}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)	20,35	6,80	8,20
Iodométhylate de l'amide nicotique.....	26,4	6,90	8,10
Chlorohydroxyéthylate de l'amide nicotique (1)	20,25	7,7	7,3
($\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)			
Dérivés bis-pyridiniums β-substitués :			
Dichlorure de NN' bis- β carboxypyridinium (1)..... ($\text{Cl}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H})-\text{Cl}$)	34,5	2,5 2,0	12,5 13,0
Dibromure de NN'-bis- β carbamidopyridinium	43,2	1,4	13,6
($\text{Br}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCONH}_2)-\text{Br}$)			
Bromure basique de NN'-bis- β carboxypyridinium (1)	35,3	2,0	13,0
($\text{Br}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2\text{H})-\text{Br}$)			
Dérivé α-substitué :			
Iodométhylate d' α -picoline.....	23,5	10,6 10,7 10,5 10,6	4,4 4,3 4,5 4,4 (2)

(1) Ces composés, non décrits dans la bibliographie, feront l'objet d'une publication spéciale.

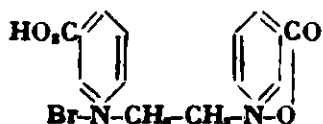
(2) Expérience avec 2 heures de contact au lieu de 1 heure entre IONa et le pyridinium.

(*) Il y a lieu de remarquer que Karrer, Euler et Schlenk semblent avoir expérimenté sur un seul pyridinium non substitué: le bromure de glucosidopyridinium et que, dans ce cas, ils notent une absorption d'iode. Peut-être y a-t-il là un cas particulier, l'halogène étant absorbé par le reste sucré de la molécule, libéré en milieu alcalin.

(**) Il apparaît pourtant que le composé n'est pas profondément décomposé car dans ce seul cas le précipité de periodure, qui prend naissance quand on ajoute l'iode au sel de pyridinium pour disparaître en milieu alcalin, réapparaît en fin d'expérience par neutralisation.

Observations sur les pyridiniums mis en œuvre.

Des dix composés pyridiniums soumis à l'expérience, cinq n'ont pas encore, à ma connaissance, été décrits dans la bibliographie : ce sont : le sulfométhylate de l'acide nicotique (cité sans description par différents auteurs) que j'ai obtenu par condensation de l'acide et du sulfate de méthyle en milieu alcoolique; les chlorohydroxyéthylates de l'amide et de l'acide nicotiques, préparés également par condensation directe à partir de la chlorhydrine du glycol; enfin deux bis-pyridiniums qui procèdent de la condensation de deux molécules d'acide nicotique avec une molécule de dihalogénure d'éthylène. Il convient de noter que l'un de ceux-ci (combinaison de l'acide nicotique avec le bromure d'éthylène) présente la constitution d'un sel anormal *basique* (4) : il acquiert une fonction bétaline par perte d'une molécule de BrH :



La préparation et la description détaillée de tous ces composés nouveaux feront l'objet d'une publication spéciale.

Sort de l'iode absorbé par les bases pyridiniums.

J'ai tenté de vérifier si l'halogène absorbé entraînait en tout ou en partie dans la molécule sous forme organique; dans ce but, j'ai calculé la teneur théorique en iode d'une des liqueurs d'expérience en fin d'opération, *en admettant que tout l'iode soit réduit en ion iodhydrique*; on trouve ainsi les chiffres suivants, pour 0,1 millimolécule de pyridinium engagée dans la réaction (l'exemple choisi se rapporte à l'iodométhylate de l'amide nicotinique).

Iodure présent dans la liqueur d'iode 0,01 n (150 cm ³).....	2,1 millimol.
Iodure provenant de la réduction de l'iode libre de cette même liqueur.....	1,5 millimol.
Iodure provenant de l'ion I ⁻ de l'iodométhylate	0,1 millimol.
Total	3,7 millimol

D'autre part, après avoir fait agir l'iode sur la prise d'essai, puis acidifié, j'ai décoloré l'iode par S₂O₂Na, 0,1 n, neutralisé par CO₂Ca et procédé au dosage de l'iodure total selon Mohr (*). J'ai utilisé pour cela 3,72 cm³, de NO₃Ag 0,1 n. La quantité totale d'iodure était donc bien de 3,7 millimol. : tout l'iode engagé se retrouve sous forme réduite minérale.

La même vérification menée en substituant à la décoloration par l'hyposulfite la décoloration par As₂O₃ en milieu convenable, et en utilisant le dosage de l'iodure selon Charpentier, m'a conduit au même résultat.

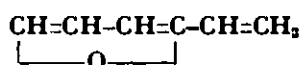
(1) KARRER, SCHLENK et EULER, *Ark. Kem. Miner. Geol.*, 1936, 125, 26, 1. — (2) SLOTTA et NEISSER, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1938, 71 B, 1611 et 1984. — (3) DECKER, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1893, 47, 28; DECKER et KAUFMANN, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1911, 24, 219. — (4) Voir aussi : TURNAU, *Monatsch. für Chem.*, 26, 551.

N° 21. — Synthèses diéniques dans la série furannique. Condensation de l'anhydride maléique avec le furyléthylène et le furyléthane; par R. PAUL (27.7.42).

Il est bien établi aujourd'hui que le noyau furannique constitue un système diénique suffisamment réactif pour se condenser avec des philodiènes tels que l'anhydride maléique (1) (2) (3) (4) (5) ou l'acide acétylénedicarbonique (2). Cependant, cette réactivité paraît s'atténuer sous l'influence de divers substituants; le furyl-1-phényl-3-propyne-1 (oxyde de Carlina), par exemple, ne se combine pas à l'anhydride maléique (5) (6); selon Van Campen et Johnson, les dérivés furanniques portant directement liés au noyau des groupements -CO₂C₂H₅, -CN, -NO₂, ou même une liaison éthylénique, sont également inactifs (7).

*) Réactifs exempts d'halogènes.

Les deux chimistes américains ne donnant aucun détail sur leurs essais et ne citant pas expressément les dérivés furyléthyléniques qu'ils ont étudiés, il m'a paru intéressant d'examiner à ce point de vue le furyléthylène.



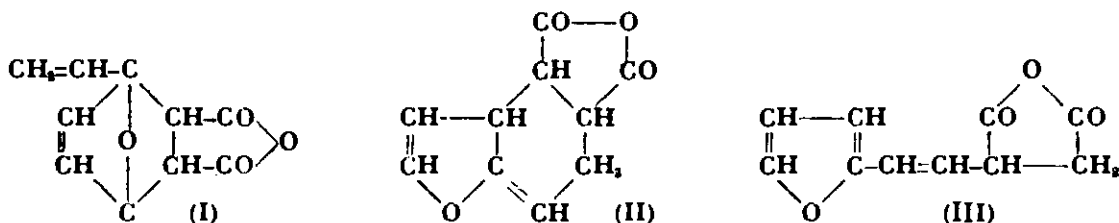
qui renferme dans sa molécule deux systèmes diéniques de réactivité *a priori* très différentes.

On sait en effet que l'existence de deux doubles liaisons conjuguées dans une molécule se traduit, en général, par une exaltation de la réfraction moléculaire, et par un point d'ébullition plus élevé que celui du dérivé saturé correspondant. Or, le furyléthane possède une réfraction moléculaire (28,10) légèrement inférieure à la valeur théorique (28,42); il bout à 92°-93° (8), tandis que le tétrahydrofuryléthane bout à 108° (9). Quant au furyléthylène, l'exaltation de sa réfraction moléculaire (n_D^{20} = 1,30) ainsi que la différence entre son point d'ébullition (100°) (10) et celui du furyléthane (92°-93°), sont du même ordre que dans le cas du styrolène (n_D^{20} = 1,1 — P.E. : 145°-146°) et de l'éthylbenzène (P.E. : 136°).

Il semble donc résulter de ceci, que le système diénique constitué par la conjugaison de la double liaison extranucléaire avec l'une des doubles liaisons du noyau, a plus d'influence, ou plutôt agit d'une façon plus « classique » sur les propriétés physiques de la molécule, que le système formé par les deux liaisons éthyléniques du noyau furannique. Partant, il paraît assez logique de considérer le premier de ces deux systèmes comme le plus réactif.

On verra d'ailleurs que ces considérations semblent bien s'accorder avec les résultats expérimentaux.

Contrairement en effet, à ce que l'on aurait pu inférer des travaux de van Campen et Johnson, l'anhydride maléique réagit avec la plus grande facilité sur le furyléthylène; la combinaison se fait molécule à molécule. Si donc on n'exclut pas d'emblée l'hypothèse d'une addition substituante (11) on a le choix entre les trois formules suivantes :



Or, l'étude de l'adduct a permis d'établir les trois points suivants :

1° L'adduct n'est pas décomposé par l'eau bouillante comme le sont généralement les dérivés du type I;

2° Une molécule d'adduct ne fixe pas plus de deux molécules d'hydrogène : ceci exclut la formule III, car dans les conditions de l'expérience, une molécule de ce type aurait certainement fixé sans difficulté, trois molécules d'hydrogène.

D'autre part, la vitesse d'hydrogénation demeure sensiblement constante durant l'opération : il est donc peu probable de ce chef, que l'adduct renferme un groupement $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ (formule I) qui, on le sait, s'hydrogène plus facilement que les autres.

D'ailleurs, le produit de l'hydrogénation précédente ne s'identifie nullement avec celui qu'on pourrait attendre d'un corps répondant à la formule I, et qui a été effectivement préparé en hydrogénant l'adduct furyléthane-anhydride maléique.

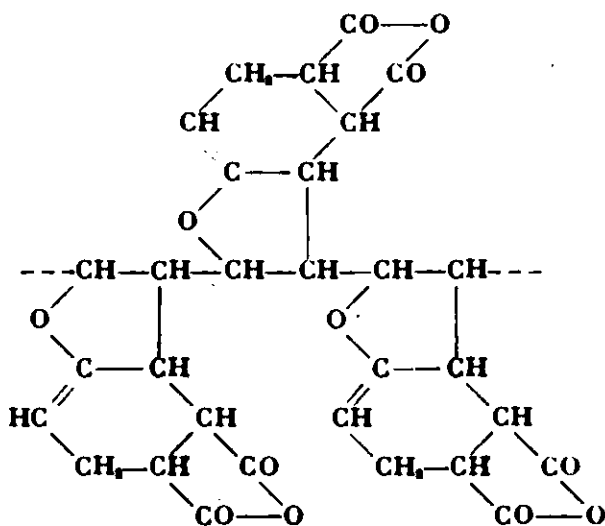
3° Enfin, l'ozonolyse n'engendre pas de méthanal, ce qui confirme l'absence d'un groupement $\text{CH}_2 = \text{CH} -$

Pour toutes ces raisons, j'ai adopté *provisoirement* la formule II qui fait de l'adduct en question l'anhydride de l'acide tétrahydro-4.5.6.7-benzofuranne-dicarbonique-5.6.

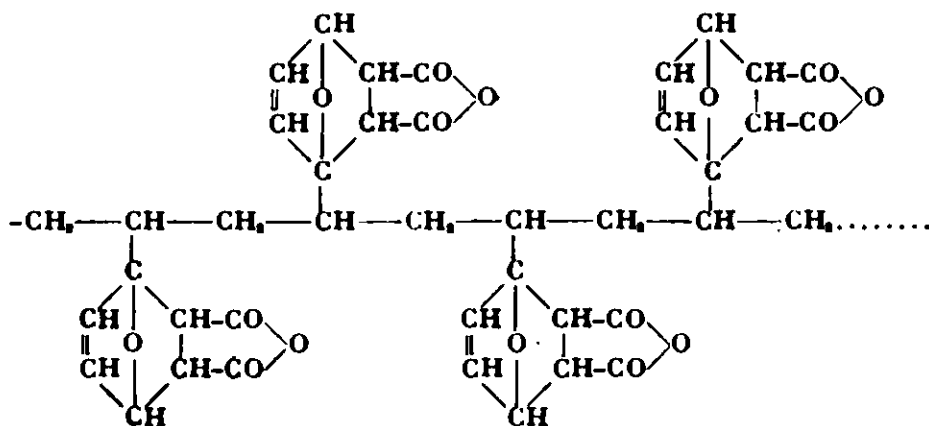
Vis-à-vis de l'anhydride maléique, le système diénique le plus réactif est donc celui qui est constitué par la conjugaison de la double liaison de la chaîne latérale avec l'une des doubles liaisons nucléaires.

Toutefois, le composé précédent n'est pas l'unique produit de la condensation du furyléthylène et de l'anhydride maléique : au cours de cette réaction, il se forme en quantité notable une substance blanche, amorphe, que l'analyse montre être également une combinaison équimoléculaire d'anhydride maléique et de furyléthylène. Le poids moléculaire de cette substance doit être assez élevé, car elle ne se dissout pas dans la plupart des solvants usuels et, avec les solutions alcalines, elle gonfle fortement, sans dissolution apparente.

Il s'agit donc probablement d'un polymère de l'acide tétrahydrobenzofurannidicarbonique, formé suivant le même mécanisme que les résines de coumarone :



Mais une autre hypothèse très vraisemblable, elle aussi, consiste à admettre pour cette substance, une formule analogue à celle des polystyrôls :



Un tel produit résulterait soit de l'addition de l'anhydride maléique à un polymère (type vinylique) du furyléthylène, soit de la polymérisation d'un adduct furyl-éthylène-anhydride maléique, dans lequel seul le système diénique nucléaire aurait joué.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Anhydride tétrahydro-4.5.6.7-benzofurannedicarbonique-5.6 (Formule II).

Dans une fiole conique de 75 cm³ contenant 30 cm³ d'éther anhydre, on introduit 21 g de furyléthylène rectifié au moment de l'essai puis 21 g d'anhydride maléique finement pulvérisé. Le liquide jaunit aussitôt; on chauffe très doucement jusqu'à dissolution complète de l'anhydride, et on abandonne la fiole bien bouchée, à la température ambiante.

Au bout de 12 heures apparaissent de beaux cristaux prismatiques, qui finissent par former une croûte dure recouvrant le fond de la fiole. Après une huitaine de jours, il s'est formé ainsi 34 g d'adduct, soit un rendement de 79 0/0.

Les premiers cristaux déposés sont très purs; après un simple lavage à l'éther, ils fondent à 149°-150°, et donnent à l'analyse des résultats satisfaisants.

Analyse. — C 0/0 = 62,82
C 0/0 = 62,50

H 0/0 = 4,48 trouvé
H 0/0 = 4,16 calculé pour C₁₁H₆O₄

Mais, par la suite, le produit qui se dépose est plus ou moins souillé du polymère dont nous avons parlé plus haut, et doit être recristallisé.

Le tétrachlorure de carbone, la ligroïne n'en dissolvent pratiquement pas; l'éther en dissout fort peu. L'acétone, l'acétate d'éthyle, et surtout l'acide acétique sont ses meilleurs solvants. Après plusieurs recristallisations dans ce dernier solvant, suivies de lavages à l'éther, le produit se présente en beaux cristaux prismatiques, fusibles à 150° (proj.).

Analyse. — C 0/0 = 62,64
C 0/0 = 62,50

H 0/0 = 4,48 trouvé
H 0/0 = 4,16 calculé pour C₁₁H₆O₄

On a essayé d'effectuer la même condensation au sein de l'acétone : le rendement a été très mauvais.

On n'a pas eu plus de succès en opérant sans solvant : la réaction tend à s'emballer, et la masse se résinifie. Lorsqu'on chauffe avec beaucoup de précautions, sans dépasser 60° un mélange en parties égales de furyléthylène et d'anhydride maléique, le contenu du ballon se prend au bout de quelques heures en une masse si dure qu'il faut briser le ballon pour l'en retirer.

Le produit de la réaction lixivié à l'éther ou à l'acétone abandonne une certaine quantité d'anhydride tétrahydrobenzofuranne-dicarbonique, fusible à 150°. Mais la majeure partie du produit reste insoluble, sous forme d'une masse fondant peu nettement au delà de 160°.

Ce même produit se forme encore, mais en moindre quantité, dans la condensation de furyléthylène avec l'anhydride maléique en milieu étheré; il apparaît alors à la fin de la réaction, sous forme de flocons blancs, amorphes, et insolubles dans la plupart des solvants. Les solutions alcalines provoquent un gonflement considérable du produit, mais ne paraissent pas le dissoudre sensiblement.

Bien que par suite de son insolubilité, sa purification n'ait pu être poussée très loin, sa composition chimique montre qu'il s'agit d'une combinaison équimoléculaire d'anhydride maléique et de furyléthylène :

Analyse. — C 0/0 = 61,14 H 0/0 3,99 trouvé
C 0/0 = 62,50 H 0/0 = 4,16 calculé pour $(C_{11}H_8O_4)_n$

Ozonolyse de l'anhydride tétrahydrobenzofuranne-dicarbonique. — Pour la purification des réactifs et pour la conduite des essais, on a suivi les indications données par M. Dœuvre (12).

Une solution de 0,0192 g d'adduct (10^{-4} M) dans 3 cm³ d'acétate d'éthyle et 2 cm³ d'acide acétique a été soumise pendant 8 minutes à un courant d'oxygène ozonisé à — 15°.

a) A 0,5 cm³ de cette solution, on ajoute 3 cm³ de réactif de Gross-Bohle, et on complète à 100 cm³ avec de l'acide chlorhydrique. On n'observe aucune coloration même après 4 heures.

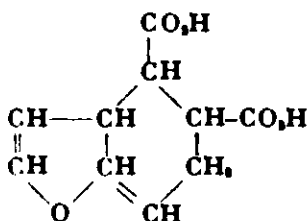
b) Avec 1 cm³ de la solution, 5 cm³ de réactif de Gross-Bohle et 4,5 cm³ d'acide chlorhydrique 1/1, on observe au bout de trois heures une coloration lilas à peine perceptible.

c) Le même essai est répété avec une solution de 0,0094 g de furyléthylène (10^{-4} M) dans 3 cm³ d'acétate d'éthyle et 2 cm³ d'acide acétique. Avec le réactif de Gross-Bohle, une prise d'essai de 0,5 cm³ donne immédiatement une coloration lilas foncé; avec 1 cm³ de la solution, la teinte obtenue est rouge violacé.

L'intensité de ces teintes est telle qu'aucune comparaison colorimétrique n'est possible avec les essais a ou b.

Il paraît donc certain que l'adduct ne renferme pas de groupement méthénique dans sa molécule.

Acide tétrahydro-4.5.6.7-benzofurannedicarbonique-5.6.



On traite 62 g de l'adduct précédent par une solution de 62 g de carbonate de potassium dans 100 cm³ d'eau; le dégagement de gaz carbonique est assez lent. Lorsque, au bout de quelques jours, il a cessé, on centrifuge la masse, et on épuise les culots à plusieurs reprises, avec un peu d'eau, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne précipite plus avec l'acétate de cuivre en milieu acétique.

Les culots constituent une masse gélatineuse, gonflant à l'eau et qui, par traitement à l'acide chlorhydrique dilué, redonnent le polymère dont nous avons parlé plus haut.

Les solutions sont acidifiées par la quantité d'acide chlorhydrique correspondant au carbonate mis en œuvre. Le précipité grenu qui se forme, est essoré, puis recristallisé dans l'eau bouillante. On recueille ainsi 52 g de produit, soit un rendement de 76 0/0.

Après une seconde cristallisation dans l'acétone, on obtient de fins cristaux fusibles à 225°-226° (proj.).

Analyse. — C 0/0 = 57,08 H 0/0 = 5,06 trouvé
C 0/0 = 57,10 H 0/0 = 4,80 calculé pour $C_{11}H_8O_4$

Cet acide se dissout très rapidement dans les solutions de carbonates alcalins : chauffées à l'ébullition, ces solutions ne fournissent aucun produit volatil ou entraînable à la vapeur d'eau, comme le feraient les adducts du type I.

Traitées par l'acide chlorhydrique concentré en excès ces mêmes solutions reprécipitent l'acide initial, mais présentent aussi un dichroïsme intense : leur teinte, bleu violacé par transparence, est rouge par réflexion.

La solution de l'acide dans le tétrachlorure de carbone décolore le brome; l'évaporation des solutions ainsi obtenues s'accompagne d'un dégagement d'acide bromhydrique; le liquide verdit et n'abandonne finalement qu'une masse résineuse.

Ozonolyse. — On a opéré dans les mêmes conditions que pour l'anhydride, sur deux solutions renfermant pour un mélange de 3 cm³ d'acétate d'éthyle et de 2 cm³ d'acide acétique, l'une 0,0210 g du diacide (10⁻⁴ M), l'autre 0,0094 g de furyléthylène (10⁻⁴ M).

L'absence de coloration au contact du réactif de Gross-Bohle dans le cas de la première solution, fait conclure comme pour l'adduct, à l'absence d'un groupe méthylénique terminal.

Sel de cuivre, C₁₀H₈O₄Cu. 3 H₂O. — La solution de l'adduct dans le carbonate de potassium est débarrassée du polymère par centrifugation, et acidifiée par l'acide acétique.

On ajoute alors une solution concentrée d'acétate de cuivre : le sel de cuivre précipite aussitôt. On le filtre et le lave à fond. Après dessiccation à l'air, poudre amorphe vert clair.

Analyse. — Cu 0/0 = 19,35
Cu 0/0 = 19,52

H₂O 0/0 = 16,74 trouvé
H₂O 0/0 = 16,58 calculé pour C₁₀H₈O₄Cu. 3 H₂O

Par chauffage à l'étuve à 150°, il fournit le sel anhydre sous forme d'une poudre vert olive.

Hydrogénation. — L'hydrogénation de l'acide en solution dans l'acétate d'éthyle et en présence de noir de platine est difficile et incomplète à la température ordinaire.

Le sel de sodium, au contraire, en solution aqueuse, s'hydrogène assez bien à l'aide du nickel de Raney.

On dissout 5,2 g d'acide recristallisé dans une solution de 2,6 g de carbonate sodique dans 25 cm³ d'eau et on ajoute 5 g de nickel de Raney. A 110° et sous 50 atm l'absorption d'hydrogène s'arrête, lorsqu'on a fixé 1 litre 100 d'hydrogène, soit pour une molécule du diacide, 44 litres 211 d'hydrogène (théorie pour 2 mol. d'hydrogène : 44 litres 800).

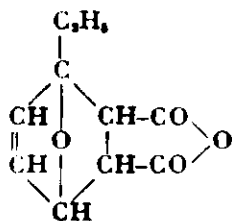
Une dizaine d'autres essais n'ont pas permis de fixer une plus grande quantité de gaz.

Il faut signaler aussi que la vitesse d'hydrogénation demeure sensiblement constante d'un bout à l'autre de l'opération, ce qui ne serait pas possible si l'une des liaisons éthyléniques était en bout de chaîne.

La solution hydrogénée est filtrée, puis acidifiée par l'acide sulfurique en présence de rouge Congo; on évapore à sec dans le vide, et on épuise le résidu par l'acétate d'éthyle.

L'extract, évaporé dans le vide, laisse un sirop épais, ambré qu'on abandonne dans le vide phosphorique. Jusqu'ici il n'a pas été possible d'en extraire de produit cristallisé.

Anhydride éthyl-2-époxy-2,5-cyclohexène-3-dicarbonique-1,6.



1° On dissout 15 g d'anhydride maléique dans 40 cm³ d'eau et on ajoute à la solution 15 g de furyléthane. La non-miscibilité des deux couches rend la réaction très lente. Au bout de 2 mois de contact à la température du laboratoire, la couche d'éthylfuranne a disparu, et le dépôt cristallin n'augmente plus. Après filtration et séchage à l'air, celui-ci pèse 23 g. Rendement : 76 0/0.

2° On dissout 15 g d'anhydride maléique dans le moins possible d'éther anhydre et à la solution obtenue, on ajoute 15 g de furyléthane. Le mélange, abandonné dans un flacon bouché, à la température ambiante, laisse déposer de beaux cristaux au bout de quelques heures.

Après 48 heures de contact, on recueille 25 g d'adduct, soit un rendement de 83 0/0.

L'adduct est redissout dans l'acétone; par évaporation lente, la solution abandonne de gros prismes transparents que l'on essore et que l'on sèche.

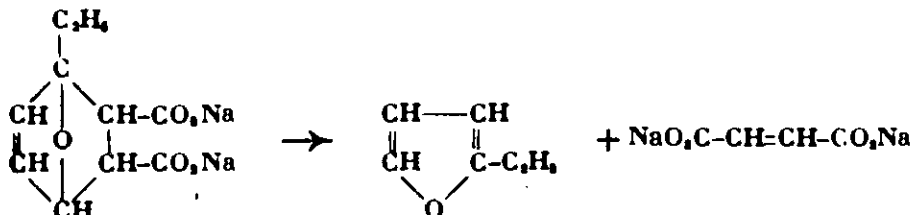
P.F. = 97°-98° (project)

Analyses. — C 0/0 = 71,63
C 0/0 = 61,85

H 0/0 = 5,34 trouvé
H 0/0 = 5,15 calculé pour $C_{10}H_{10}O_4$

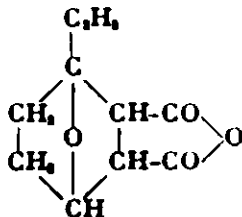
Presque insoluble dans l'eau et dans l'éther, l'anhydride éthyl-2-époxy-2.5-cyclohexène-3-dicarbonique se dissout bien dans l'acétone et l'acétate d'éthyle.

Il réagit rapidement avec les solutions de carbonates alcalins; la solution obtenue se scinde à l'ébullition en furyléthane et acide maléique :



Par exemple, une solution aqueuse de 1,80 g d'adduct et de 1 g de carbonate de sodium a donné après 10 minutes d'ébullition, 0,73 g de furyléthane (théorie 0,90 g).

Anhydride éthyl-5-époxy-2.5-cyclohexanedicarbonique-1.6.



1° Une solution de 3,9 g de l'anhydride précédent dans 25 cm³ d'acétate d'éthyle est agitée avec un peu de nickel de Raney dans une atmosphère d'hydrogène à 11°. Au bout de 25 minutes, l'absorption est de 480 cm².

Après filtration et évaporation du solvant, on obtient de beaux cristaux fusibles à 110°.

2° Une solution de 9,7 g d'anhydride dans la quantité calculée d'hydroxyde de sodium est hydrogénée dans les mêmes conditions. A 12°, la réaction s'arrête au bout de 2 h. 6', après absorption de 1125 cm³ d'hydrogène (th 1120 cm³).

On filtre le catalyseur, et après addition de la quantité d'acide sulfurique à 50 0/0 correspondant à l'hydroxyde alcalin, mis en œuvre, on évapore dans le vide.

Le résidu est extrait au benzène; l'extrait benzénique laisse déposer par évaporation de belles aiguilles qu'on fait recristalliser dans un peu d'eau.

On peut encore dissoudre le produit dans l'acétate d'éthyle chaud et le reprécipiter par l'éther de pétrole. Ce composé, isomère de la cantharidine, se présente sous forme de lamelles incolores fusibles à 109°-110° (proj.).

Analyse. — C 0/0 = 61,13
C 0/0 = 61,22

H 0/0 = 6,27 trouvé
H 0/0 = 6,12 calculé pour $C_{11}H_{11}O_4$

Anilide. — 2 g de l'anhydride précédent sont chauffés durant 3 heures à 160° avec 3 g d'aniline. De l'eau se dégage.

On lave le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique dilué : le résidu insoluble se prend en une masse cristalline (poids : 3,7 g).

Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des lamelles incolores fusibles à 135°-136° (proj.)

Analyses. — N 0/0 = 5,24 trouvé
N 0/0 = 5,16 calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N$

(1) DIELS et ALDER, *Ber.*, 1929, 58, 554. — (2) DIELS et ALDER, *Ann. der Chemie*, 1931, 490, 243. — (3) O. SCHMALBECK, *Disc. inaug.*, Kiel, 1932. — (4) RINKES, *Bec. Tr. Ch. P. B.*, 1931, 50, 1127. — (5) GILMAN, V. EPS et BURTER, *Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3461. — (6) PFAU, PICTET, PLATTNER et SUSZ, *Helv. Ch. Ac.*, 1935, 18, 935. — (7) VAN CAMPEN et JOHNSON, *Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 430. — (8) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2220. — (9) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 331. — (10) MOUREU, DUFRAISSE et JOHNSON, *Ann. de Chemie* (10), 1927, 7, 23. — (11) Voir à ce sujet le remarquable exposé de R. DELABY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 765. — (12) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 8, 612.

(Faculté Libre des Sciences d'Angers.)

N° 22. — Contribution à l'étude de l'alcool isopropylique et des mélanges ternaires alcool éthylique. — Alcool isopropylique, — Eau, en vue de la séparation éventuelle, par distillation fractionnée, de cet alcool secondaire dans les huiles essentielles d'alcool de vin; par MM. J. DURODIÉ et E. ROELENS (17.7.42).

Après avoir défini l'indice d'oxydation sulfochromique d'un alcool et indiqué le mode opératoire de détermination, les auteurs étudient la variation de l'indice d'oxydation avec le temps et la température, ce qui leur permet de fixer, pour une température donnée, le temps d'oxydation optimum, correspondant à l'indice d'oxydation théorique. Connaissant l'indice d'oxydation et le degré alcoométrique d'un mélange ternaire alcool éthylique — alcool isopropylique — eau, il est possible d'en déterminer la composition par la résolution d'un système de deux équations.

Cette méthode appliquée aux différentes fractions provenant de la distillation fractionnée de tels mélanges ternaires a permis de montrer l'impossibilité de séparer par distillation fractionnée, l'alcool isopropylique de l'alcool éthylique. Pour pouvoir effectuer cette séparation, il est pratiquement nécessaire de transformer les alcools en combinaisons à point d'ébullition présentant des écarts plus sensibles et éliminant le rôle perturbateur de la présence de l'eau (transformation en iodures d'alcoyle par exemple).

Un alcool primaire du type RCH_2OH réagit normalement sur une solution sulfochromique de concentration appropriée suivant la réaction :



Cependant, pour l'alcool méthylique, la réaction a lieu suivant la formule :



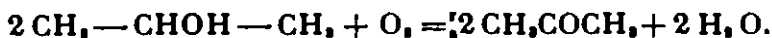
La réaction est rapide avec l'alcool éthylique, un peu plus lente avec l'alcool méthylique et paraît totale avec tous les alcools primaires après 4 à 5 heures de contact.

Avec l'alcool éthylique, en opérant avec une solution sulfochromique de composition appropriée, la réaction est totale après un contact d'une durée maximum de 2 heures à la température de $15^\circ\text{--}20^\circ$ et ne se poursuit pas au delà de la formation de l'acide acétique même après un contact prolongé d'une durée de 15 jours.

Par contre, les réactions sont différentes avec des alcools secondaires et tertiaires ou même primaires à chaîne latérale (cas de l'alcool isobutylique qui fera l'objet d'une étude ultérieure).

En tout cas, en suivant le même mode opératoire, alors que l'oxydation est arrivée en 2 heures au terme acide acétique avec l'alcool éthylique et s'y stabilise, elle n'en est qu'à un stade intermédiaire acétonique avec l'alcool isopropylique, reste à ce stade entre la deuxième et troisième heure de contact sans d'ailleurs changement notable pendant dix heures environ et évolue lentement vers une oxydation plus complète.

La réaction d'oxydation est donc pour l'alcool isopropylique après 2 h. $1/2$ de contact à $14^\circ\text{--}15^\circ$:



Elle n'évolue qu'avec une extrême lenteur vers une oxydation totale soit :



Si donc on appelle indice d'oxydation d'un alcool (I_o) quantité d'oxygène exprimée en grammes nécessaire pour l'oxydation de 100 g de cet alcool dans des conditions bien déterminées, on constate que cet indice d'oxydation est une constante tant pour l'alcool éthylique que pour l'alcool isopropylique pour un temps déterminé. L'indice d'oxydation de l'eau étant nul, la mesure de l'indice d'oxydation d'un mélange binaire eau-alcool isopropylique permet la détermination de la teneur en alcool isopropylique d'un tel mélange et la mesure de l'indice d'oxydation d'un mélange binaire alcool éthylique anhydre-alcool isopropylique anhydre permet la détermination des proportions respectives des deux constituants.

Mais le cas du mélange binaire alcool éthylique anhydre-alcool isopropylique anhydre ne présente qu'un intérêt purement théorique et, en pratique, on se trouve en présence d'un mélange ternaire eau-alcool éthylique-alcool isopropylique.

Dans ce cas, la détermination des teneurs respectives en alcool éthylique et isopropylique devient possible à la condition de connaître la somme alcool éthylique + alcool isopropylique dans le mélange.

Or, si l'on considère que la densité à 15°C de l'alcool isopropylique est $D_{15}^{15} = 0,7896$ et que la densité de l'alcool éthylique est $D_{15}^{15} = 0,7936$, nous aurons une première équation en écrivant que le degré alcoométrique à 15°C du mélange ternaire est égal à la somme des degrés alcoométriques des constituants et en tenant compte, bien entendu, de la différence de densité entre l'alcool éthylique et l'alcool isopropylique en faisant intervenir un facteur moyen de correction.

Si donc X et Y sont les quantités 0/0 en volume d'alcool éthylique et d'alcool isopropylique dans le mélange ternaire à 15° C. dont le degré alcoométrique à cette température est d°, on a la relation : $X + 1,015 Y = d°$.

Par ailleurs, l'indice d'oxydation de l'alcool éthylique étant de 69,46 et celui de l'alcool isopropylique de 26,62, si l'on désigne par I₀ l'indice d'oxydation du mélange ternaire de densité D₁₅¹⁵, on a la relation :

$$69,46 \times 0,7936 X + 26,62 \times 0,7896 Y = 100 D_{15}^{15} I_0$$

$$X + 1,015 Y = d°$$

$$55,12 X + 21,02 Y = 100 D_{15}^{15} I_0$$

ce qui donne :

$$X = 2,906 D_{15}^{15} I_0 - 0,602 d°$$

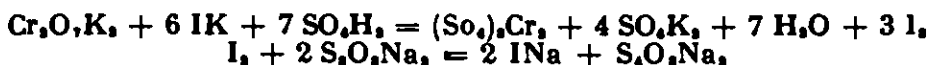
$$Y = 1,578 d° - 2,863 D_{15}^{15} I_0 = 0,985 (d° - X)$$

Détermination de l'indice d'oxydation d'un alcool.

On a la réaction générale d'oxydation par le mélange sulfochromique :



La réaction se produit en présence de solution sulfochromique en excès. L'excès après réaction sur l'alcool peut être déterminé en le faisant réagir comme oxydant sur une solution d'iodure de potassium, l'iode libéré étant dosé avec une solution d'hyposulfite de soude N/10 suivant les réactions classiques :



La quantité de solution d'hyposulfite employée permet de calculer l'indice d'oxydation de l'alcool examiné.

Pratiquement, l'oxydation a lieu avec une solution de bichromate de potasse à 20 g par litre.

Cette solution est faite en dissolvant 20 g de Cr₂OK₂ chimiquement pur dans 500 cm³ d'eau et en ajoutant en refroidissant 500 cm³ d'acide sulfurique pur D = 1,83 puis en complétant à 1.000 à 15° C. avec de l'acide sulfurique pur dilué au 1/2. 10 cm³ d'une telle solution correspondent, pratiquement, à 40 cm³ 5-41 cm³ de solution d'hyposulfite N/10.

Mode opératoire. — Prélever très exactement 2 cm³ d'alcool à examiner dont on a déterminé au préalable la densité D₁₅¹⁵. Les introduire dans une fiole jaugée de 200 cm³ où l'on a eu soin d'ajouter préalablement une cinquantaine de cm³ d'eau distillée, affleurer à 200 cm³ avec de l'eau distillée.

Prélever alors 5 cm³ de la solution alcoolique ainsi obtenue, les introduire dans une fiole Erlenmeyer bouchant émeri de 60 cm³ environ dans laquelle ont été préalablement introduits 10 cm³ de solution sulfochromique.

Porter de préférence la fiole et son contenu dans un bain d'eau courante à 15°-16°, le fond de la fiole étant seul immergé, agiter légèrement et laisser en contact 2 h. 30; le liquide prend rapidement une teinte vert olive plus ou moins prononcée suivant la teneur en alcool de la prise d'essai.

Procéder simultanément à un essai à blanc avec 5 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ de solution sulfochromique afin de déterminer le titre exact de la solution sulfochromique.

Après 2 h. 30 transvaser la solution sulfochromique ainsi traitée dans une fiole d'Erlenmeyer de 150 cm³ en rinçant bien avec 80 cm³ d'eau. Ajouter une quantité suffisante d'une solution à 2 0/0 de IK chimiquement pur, exempt d'iodate.

Pratiquement, il conviendra d'ajouter 25 cm³ de cette solution de IK dans le cas de l'essai à blanc pour détermination du titre de la solution sulfochromique et seulement de 15 à 5 cm³ dans la majorité des autres cas suivant que la solution sulfochromique aura viré du jaune orangé au vert olive.

Laisser en contact une demi-heure à la température ambiante de façon que la libération de l'iode soit bien totale.

Titrer l'iode libéré avec une solution d'hyposulfite N/10. La quantité d'hyposulfite à ajouter est d'environ 41 cm³.

La fin du virage est observée en utilisant comme indicateur 2 cm³ d'empois d'amidon fraîchement préparé ajoutés vers la fin du virage.

Les colorations suivantes sont observées : jaune à peine verdâtre jusqu'à l'approche du virage, bleuâtre après adjonction de l'empois d'amidon, bleu foncé à l'approche du virage et brusquement, au virage à la goutte, éclaircissement de la teinte qui passe au vert d'eau pâle.

L'indice d'oxydation de l'alcool étudié est donné par la formule :

$$I_o = 0,08 \frac{N-n}{p}$$

dans laquelle N est le nombre de cm^3 d'hyposulfite $N/10$ employés dans l'essai à blanc, n le nombre de cm^3 d'hypo $N/10$ employé pour l'essai de l'alcool et p le poids en grammes de la prise d'essai mise en contact avec la solution sulfochromique ($p = \frac{2}{200} \times 5 \times D'_i = D'_i \times \frac{1}{20}$).

En effet, 1 cm^3 d'hyposulfite $N/10$ utilisé correspond à $\frac{1}{10.000}$ de valence gramme d'oxygène nécessaire pour l'oxydation de l'alcool, soit 0,0008 g.

Etude de l'oxydation sulfochromique de l'alcool éthylique.

Dans une méthode couramment employée pour le dosage de l'alcool par oxydation (voir : *le contrôle chimique en distillerie* de Ch. Mariller et J. Grosfilley, Dunod p. 39), il est fait usage, comme liqueur d'oxydation, d'une solution sulfochromique à 4,260 g par litre à chaud et d'une solution de sulfate ferreux pour le titrage de l'acide chromique.

M. Flanzky, dans sa méthode de dosage des mélanges d'alcools éthylique et méthylque ayant préconisé l'usage d'une solution d'oxydation à 2 g de bichromate de potasse par litre avec abandon de 12 heures à la température ambiante, nous avons essayé l'usage de cette concentration et constaté que, d'une part, elle n'était pas appropriée aux quantités d'alcools mises en réaction et que, d'autre part, elle était insuffisante pour une oxydation complète de l'alcool. A la suite d'essais méthodiques, nous avons été amenés à nous arrêter au choix d'une liqueur à 20 g de bichromate de potasse par litre.

Enfin, des expériences répétées nous ont montré que le terme de l'oxydation de l'alcool éthylique était atteint en 2 heures et qu'un contact plus prolongé avec la solution sulfochromique ne faisait, en aucun cas, dépasser le terme de l'oxydation acétique à l'exclusion de toute oxydation aldéhydrique.

Une méthode permettant de se rendre plus particulièrement compte qu'après 2 heures de contact la réaction d'oxydation de l'alcool éthylique est terminée, consiste à fabriquer de l'iodure d'éthyle et à opérer sur cet iodure d'éthyle après transformation de l'iodure en acétate par une méthode basée sur le principe exposé par M. Flanzky mais avec une technique modifiée par l'emploi d'une solution d'acétate d'argent appropriée.

En effet, l'action de la solution sulfochromique est beaucoup plus lente sur un acétate d'alcoyle que sur l'alcool correspondant. Or, après 2 heures de contact, l'indice théorique de l'acétate d'éthyle a pu être obtenu en opérant dans ces conditions.

Etude en fonction de la température et du temps de l'oxydation sulfochromique de l'alcool isopropylique. Arrêt du choix du temps et des conditions d'oxydation pour l'obtention d'un chiffre de I_o correct.

Les essais de détermination de l'indice d'oxydation de l'alcool isopropylique soit seul, soit en mélange avec l'alcool éthylique ont été effectués avec de l'alcool isopropylique pur Poulenc de densité $D_{20}^{20} = 0,7929$, ce qui correspond à une teneur en alcool isopropylique de 98,43 0/0 en volume, la densité de l'alcool pur étant de 0,7896, chiffre trouvé pour le même alcool après soigneuse distillation sur sodium.

Des mesures de I_o effectuées primitivement en prolongeant le contact en solution sulfochromique 18 heures à 15° nous avait donné les chiffres expérimentaux suivants :

Prise d'essai	0 cm^3 506 à 14°7
D_{20}^{20}	0,7931
soit prise d'essai en g	0,4013 g
N cm^3 d'hyposulfite de Na $N/10$ à blanc	41,45
n cm^3 d'hyposulfite de Na $N/10$	28,0
d'où $N-n$	13,45
$I_o = \frac{13,45 \times 0,8}{0,4013} =$	26,81

chiffre légèrement supérieur au chiffre théorique (26,62).

Les essais suivants ont été effectués en opérant sur des prises d'essai initiales de 0,4010 g et en laissant en contact un temps différent à une température de 15° C.

Variation de l'indice d'oxydation avec le temps à la température de 15° C.

Durée d'oxydation	N	n	I _o
2 heures	41,45	28,3	26,23
3 heures	—	28,15	26,58
43 heures	—	25,95	30,92
67 heures	—	24,8	33,21
139 heures	—	22,1	38,60

L'allure de la courbe de la variation du I_o en fonction du temps montre qu'il faut chercher dans un temps relativement court de 2 à 3 heures le moment où s'achève la réaction primaire donnant lieu à formation d'acétone.

Expériences faites à la température de 25° C. avec un alcool isopropylique pur Poulenc distillant entre 81°,6 et 82°,9 ayant un point d'ébullition moyen de 82°,1 sous 760 et de densité D₁₅¹⁵ = 0.7931.

D'après la densité, cet alcool aurait donc une teneur en alcool isopropylique de :

$$= 100 \frac{1 - 0,7931}{1 - 0,7896} = 98,33 \text{ O/O en volume, soit } 97,90 \text{ O/O en poids.}$$

Le temps d'oxydation a été de 2 heures à $t = 24°,3$ ($N - n$) = 13,10 prise d'essai de 0 cm. 506 = 0,3990 g.

I_o = 26,26 légèrement supérieur au chiffre théorique qui est :

$$26.62 \times \frac{97,90}{100} = 26,06$$

Conclusion.

Pour 2 heures à 25°, le temps d'oxydation reste convenable, mais est déjà trop long.

Étant admis que l'alcool isopropylique sur lequel nous avons opéré n'était qu'à 98,33 O/O en volume, des essais effectués à la température de 20° ont donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

Variation de l'indice d'oxydation avec le temps à la température de 20° C.

Temps d'oxydation	I _o	Temps d'oxydation	I _o
1/2 heure	25,78	24 heures	30,48
1 heure	25,88	43 heures	33,87
2 heures	25,78	67 heures	35,97
3 heures	27,60	139 heures	45,46
4 heures	28,00	11 jours	65,17
5 heures	27,68	13 jours	67,02
6 heures	27,78	17 jours	70,25
7 heures	27,18	24 jours	72,80
18 heures	29,38	37 jours	90,42

L'examen des résultats obtenus à la température de 20° rapprochés de ceux obtenus précédemment à 15°, montrent que l'indice d'oxydation augmente avec le temps, que la vitesse d'oxydation est fonction de la température, mais que le I_o est peu influencé au départ par le facteur temps et qu'étant donné les dérivées moyennes des courbes de I_o en fonction du temps, respectivement aux températures de 15° et 20°, on peut déterminer un point d'intersection de ces deux courbes démontrant qu'aux environs de 2 h. 30 de contact à une température de 15°, le terme de la réaction donnant lieu à formation d'acétone est atteint.

L'indice d'oxydation ayant continué à croître après 24 jours de contact, il n'est pas exclu de penser que le terme de l'oxydation finale de l'alcool isopropylique est celui correspondant à la formation d'acide acétique suivant la formule de réaction :

$$2 \text{ CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3 + 5 \text{ O}_2 = 2 \text{ CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + 2 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}.$$

Le I_o théorique de l'alcool isopropylique serait alors de 133,10. Toutefois, étant donné la marge laissée entre le I_o obtenu au bout de 37 jours (90,42) et ce chiffre de 133,10, il n'est pas certain que la réaction ne se limite pas plus plausiblement à froid à :

$$2 \text{ CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3 + 4 \text{ O}_2 = 2 \text{ CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + 2 \text{ HCO}_2\text{H} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
 correspondant à un I_o théorique de 106,48.

De toute façon, des recherches d'acétone par la réaction de Legal dans le liquide provenant de l'oxydation sulfochromique après destruction de l'excès de bichromate par l'hyposulfite, addition d'eau et distillation ont confirmé une teneur maxima en acétone dans les liquides provenant de l'oxydation après 2-3 heures et une dis-

parition progressive de l'acétone à mesure que la durée d'oxydation était plus prolongée.

Examen de l'alcool isopropylique pur Poulenc distillé sur sodium.

En distillant sur le sodium de l'alcool pur Poulenc et en ne recueillant que la fraction passant à $82^{\circ},4$, nous avons obtenu de l'alcool isopropylique pouvant être considéré comme étant à 100 0/0.

Les constantes trouvées pour cet alcool ont été les suivantes : $D_{15}^{20} = 0,7897$ P. éb. $82^{\circ},4$, donc essentiellement voisines de celles données pour l'alcool isopropylique chimiquement pur.

soit $D_{15}^{20} = 0,7896$ (1)

avec $E_{b, \infty} = 82^{\circ},85 - 82^{\circ},04 - 82^{\circ},4$ (Beilstein).

Dans ces conditions, en faisant à 15° une prise d'essai de 2 cm^3 diluée dans 200 et en prenant 5 cm^3 ce qui équivaut à une prise d'essai finale de $0,0395 \text{ g}$, nous avons trouvé, en maintenant soigneusement à 15° par immersion du fond de la fiole à réaction dans un courant d'eau à 15° , un pouvoir d'oxydation pour 2 h. 30 de $26,63$ en moyenne ($N = 41$ et $n = 13,15$ ($N - n$) $\times 0,08 = 1,052$) ce qui est essentiellement voisin du I_0 théorique $26,62$.

Examen des mélanges ternaires eau-alcool éthylique-alcool isopropylique.

Nous examinerons successivement :

1° Le cas où la teneur en alcool isopropylique du mélange étant faible, la teneur en eau de ce mélange est seulement celle laissée par les agents chimiques de déshydratation. C'est le cas des solutions hydroalcooliques résultant d'une déshydratation sur CO_2K , et dont les traitements par distillation fractionnée sont opérés après traitement sur CO_2K .

2° Le cas où la teneur en alcool isopropylique étant faible ou forte, la teneur en eau est suffisante pour la formation de l'azéotrope eau-alcool.

3° Le cas où la teneur en eau est telle que la formation d'azéotropes eau-alcool éthylique et eau-alcool isopropylique est possible.

Mélange ternaire alcool éthylique, alcool isopropylique, eau après traitement sur CO_2K , et sulfate de cuivre anhydre.

Nous sommes partis d'un mélange pour lequel nous avons trouvé la composition suivante :

Alcool éthylique : $74,2$ 0/0 en volume.

Alcool isopropylique : $5,8$ 0/0

et dont les caractéristiques sont données ci-après.

Nous l'avons laissé en contact 24 heures sur du CO_2K , anhydre et autant après filtration sur du sulfate de cuivre anhydre. Puis, afin d'éviter toute présence de traces de sulfate de cuivre, nous avons distillé le filtrat après séparation du sulfate de cuivre.

Nous avons ainsi obtenu un mélange ayant une densité $D_{15}^{20} = 0,8225$ correspondant à un degré alcoométrique à 15° C de $93^{\circ},2$.

La mesure du I_0 faite par la méthode dont le principe a été exposé précédemment nous a donné la valeur $I_0 = 60,33$.

Si X est le volume 0/0 à 15° C de l'alcool éthylique et Y celui de l'alcool isopropylique, les formules établies précédemment nous donnent :

$$X = 2,906 \times 0,8335 \times 60,33 - 0,602 \times 93,2 = 88,1 \text{ 0/0}$$

$$Y = 0,985 (93,2 - 88,1) = 5,0 \text{ 0/0}.$$

La composition du mélange est donc la suivante :

Alcool éthylique : $88,1$ 0/0 en volume.

Alcool isopropylique : $5,0$ 0/0 en volume.

Nous avons soumis 200 cm^3 de ce mélange à une distillation fractionnée et recueilli 10 fractions sensiblement égales, qui ont été examinées tant au point de vue de leur densité, leur degré alcoolique total, leur pouvoir d'oxydation et leurs teneurs réciproques en alcool isopropylique et alcool éthylique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

N° de la fraction	Température de distillation corrigée à 760	D_{15}^{15}	d°	I_0	Alcool 0/0 en volume	
					isopropylique	éthylrique
1	78,8-79,0	0,819	94,3	62,17	2,9	91,3
2	79 -79,1					
3	79,1	0,8201	94,1	61,51	3,9	90,1
4	79,1					
5	79,1	0,8210	93,8	61,34	3,7	90,0
6	79,1	0,8214	93,7	61,12	4,0	89,6
7	79,1-79,2	0,8218	93,6	60,31	5,7	87,8
8	79,2-79,3	0,8222	93,4	60,09	5,8	87,5
9	79,3	0,8241	92,9	59,65	5,7	87,1
10	79,3-80,1	0,8275	92,0	57,28	9,4	82,5

Mélange alcool isopropylique-alcool éthylique-eau à faible teneur en alcool isopropylique et à teneur en eau faible mais d'un ordre de grandeur juste suffisant pour que la majeure partie de l'eau puisse passer à la distillation à l'état d'azéotrope eau-alcool éthylique.

Un mélange d'alcools a été fait sans qu'il soit procédé à aucun traitement de déshydratation. Ce mélange a présenté les caractères suivants :

$$D_{15}^{15} = 0,8126 \quad I_0 = 62,15$$

Alcool isopropylique : 6,1 0/0 en volume.

Alcool éthylique : 89,8 0/0.

Nous avons soumis 200 cm³ de ce mélange à une distillation fractionnée et recueilli 10 fractions sensiblement égales de 19 cm³ environ et une onzième fraction résiduaire de 7 cm³ environ.

Les diverses fractions ont été examinées comme précédemment.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

N° de la fraction	Température de distillation corrigée à 760	D_{15}^{15}	d°	I_0	Alcool 0/0 en volume	
					isopropylique	éthylrique
1	78,7-78,8	0,8140	95,6	63,28	3,3	92,3
2	78,8-78,9	0,8145	95,5	61,99	6,0	89,4
3	78,9-79,0					
4	79,0-79,1					
5	79,1	0,8150	95,4	62,51	4,6	90,7
6	79,1	0,8155	95,2	62,40	4,4	90,7
7	79,1					
8	79,1					
9	79,1					
10	79,1-79,2	0,8162	95,0	60,88	7,6	87,3
11	79,2	0,8165	95,0	60,93	7,4	87,5

Mélange alcool isopropylique-alcool éthylique-eau à plus forte teneur en alcool isopropylique et à faible teneur en eau mais d'un ordre de grandeur juste suffisant pour que la majeure partie de l'eau puisse passer à la distillation à l'état d'azéotrope eau-alcool éthylique.

Un mélange d'alcools a été fait sans qu'il soit procédé à aucun traitement de déshydratation.

Ce mélange a présenté les caractéristiques suivantes :

$$D = 0,8152 \quad I_0 : 58,63$$

Alcool isopropylique : 13,5 0/0 en volume.

Alcool éthylique : 81,6 0/0.

Nous avons soumis 200 cm³ de ce mélange à une distillation fractionnée et recueilli 10 fractions sensiblement égales. Les diverses fractions ont été examinées comme précédemment.

N° de la fraction	Température de distillation corrigée à 760	D_{15}^{15}	d°	I_0	Alcool 0/0 en volume	
					isopropylique	éthylrique
1	78,7-79,0	0,8155	95,2	60,32	9,3	85,8
2	79,0	0,8155	95,2	60,85	8,1	87,0
3	79,0	0,8156	95,2	59,66	10,8	84,2
4	79,0-79,1					
5	79,1	0,8168	94,9	59,92	9,6	85,2
6	79,1	0,8164	95,0	59,31	11,2	83,6
7	79,1					
8	79,1-79,3	0,8158	95,2	59,00	12,3	82,7
9	79,3	0,8154	95,2	58,24	14,2	80,8
10	79,3-79,5	0,8151	95,3	57,63	15,8	79,8

Mélange alcool isopropylique-alcool éthylique-eau à plus forte teneur en alcool isopropylique et à très faible teneur en eau.

Un mélange d'alcool éthylique à 95° et d'alcool isopropylique pur 100 0/0 a été fait sans qu'il soit procédé cependant à aucun traitement de déshydratation.

Ce mélange a présenté les caractéristiques suivantes :

$$D_{20}^{20} = 0,8081 \quad I_0 : 57,70.$$

Alcool isopropylique : 19,5 0/0 en volume.

Alcool éthylique : 77,2.

Nous avons soumis 200 cm³ de ce mélange à une distillation fractionnée et recueilli 10 fractions sensiblement égales. Les diverses fractions ont été examinées comme précédemment.

N° de la frac- tion	Température de distilla- tion corrigée à 760	D_{20}^{20}	d_0°	I_0	Alcool 0/0 en volume	
					isopro- pylique	éthylique
1	79,0-79,3	0,8121	96,0	58,33	15,8	80,0
2	79,3-79,5	0,8115	96,2	57,84	17,3	78,6
3	79,5	0,8115	96,3	57,83	17,6	78,4
4	79,5	0,8105	96,5	58,64	16,1	80,1
5	79,5	0,8106	96,4	56,92	19,9	76,2
6	79,5	0,8103	96,5	57,44	18,9	77,8
7	79,5	0,8100	96,6	57,05	20,0	76,8
8	79,5-79,6	0,8097	96,7	56,08	22,4	73,9
9	79,6-79,7	0,8094	96,7	56,24	22,2	74,2
10	79,7	0,8078	97,1	54,92	26,1	70,6

Mélange à forte teneur en alcool isopropylique et à très faible teneur en eau.

Un mélange d'alcool éthylique à 95° et d'alcool isopropylique pur 100 0/0 a été fait sans qu'il soit procédé cependant à aucun traitement de déshydratation.

Ce mélange a présenté les caractéristiques suivantes :

$$D_{20}^{20} = 0,8082 \quad I_0 = 40,51$$

Alcool isopropylique : 59,3 0/0 en volume.

Alcool éthylique : 36,8 0/0.

Nous avons soumis 200 cm³ de ce mélange à une distillation fractionnée et recueilli 10 fractions sensiblement égales. Les diverses fractions ont été examinées comme précédemment.

N° de la frac- tion	Température de distilla- tion corrigée à 760	D_{20}^{20}	d_0°	I_0	Alcool 0/0 en volume	
					isopro- pylique	éthylique
1	79,9-80,3	0,8109	96,4	42,41	58,6	42,0
2	80,3	0,8107	96,4	41,56	55,5	40,0
3	80,8-80,4					
4	80,4-80,5	0,8101	96,6	40,60	58,2	37,5
5	80,5	0,8089	96,9	41,50	56,7	39,3
6	80,5-80,6					
7	80,6					
8	80,6-80,7	0,8048	97,8	89,67	62,8	34,0
9	80,7-81,0					
10	81,0-82,2	0,8023	98,3	37,84	68,2	29,1

Etude d'un mélange alcool isopropylique-alcool éthylique-eau ayant une teneur en eau bien supérieure à celle nécessaire à la formation des azéotropes eau-alcool éthylique et eau-alcool isopropylique.

Ce mélange a présenté les caractéristiques suivantes :

$$D_{20}^{20} = 0,8753 \quad I_0 : 43,85$$

Alcool isopropylique : 9,4 0/0 en volume.

Alcool éthylique : 66,1 0/0.

Nous avons soumis 200 cm³ de ce mélange à une distillation fractionnée et recueilli 10 fractions sensiblement égales.

Les diverses fractions ont été examinées comme précédemment.

N° de la frac- tion	Température de distilla- tion corrigée à 760	D_{15}^{15}	d°	$I.$	Alcool 0/0 en volume	
					isopro- pylique	éthylque
1	79,0-80,0	0,8349	89,8	54,64	11,0	78,6
2	80,0	0,8383	88,7	53,86	10,6	77,9
8	80,0-80,1	0,8369	89,1	54,38	10,2	78,7
4	80,1	0,8399	88,2	53,26	11,0	77,0
5	80,1-80,3	0,8401	88,2	52,74	12,2	75,8
6	80,3-80,6	0,8422	87,5	52,28	11,9	75,4
7	80,6-81,0	0,8456	86,4	51,98	10,4	75,8
8	81,0-81,5	0,8483	85,5	51,50	9,7	75,6
9	81,5-98,5	0,8888	70,6	40,09	9,3	61,1
10	98,5-100	0,9942	8,9	1,26	2,6	1,3

L'examen de ces divers résultats nous ont conduits aux conclusions suivantes :

La température de distillation des mélanges alcool isopropylique-alcool éthylique-eau à faible teneur en eau est pratiquement comprise entre la température de distillation des deux azéotropes alcool éthylique-eau et alcool isopropylique-eau et *plus pratiquement oscille entre 78°,8 et 81°,5*. Cette marge de 2°,7 est donc extrêmement réduite et laisse, *a priori*, supposer que l'isolement par distillation fractionnée d'un des deux constituants dans l'une des fractions sera extrêmement aléatoire.

Il n'existe pas d'azéotrope alcool isopropylique-alcool éthylique-eau permettant la concentration de l'alcool isopropylique dans une fraction de distillation et surtout il n'existe pas d'azéotrope ternaire à point d'ébullition inférieur à l'azéotrope alcool éthylique-eau (78°,15) ce qui aurait permis la concentration de l'alcool isopropylique dans les premières fractions d'une distillation fractionnée d'huile essentielle de vin.

MM. Flanzky et Banos (1) avaient donc des raisons d'espérer pouvoir isoler de l'alcool isopropylique dans des fractions passant au point d'ébullition théorique de cet alcool soit 82°,5, mais l'expérience montre que la teneur en alcool isopropylique dans les fractions passant au début de la distillation d'un mélange ternaire alcool isopropylique alcool éthylique et eau est sensiblement la même que celle qui existe en fin de distillation et que, pratiquement, c'est plutôt par des distillations fractionnées de fractions passent entre 80° et 81°,5 que l'on pourrait le mieux espérer concentrer l'alcool isopropylique et non dans celles passant de 82° à 86° même compte tenu de l'influence des alcools supérieurs dans le cas d'une huile essentielle de vin.

Mais cet espoir d'isoler ainsi l'alcool isopropylique est purement théorique car nous estimons qu'il faudrait des distillations fractionnées répétées au moins une vingtaine de fois pour avoir dans une fraction une teneur en alcool isopropylique égale à celle de l'alcool éthylique pour un mélange à faible teneur en alcool isopropylique ce qui, en admettant la présence de l'alcool isopropylique dans une huile essentielle d'alcool de vin, serait le cas.

Dans ces conditions, nous sommes amenés à conclure d'une façon plus générale que l'alcool isopropylique est *pratiquement inséparable de l'alcool éthylique* par simple distillation fractionnée et que la séparation de l'alcool isopropylique par distillation fractionnée d'un mélange alcool isopropylique alcool éthylique et en particulier d'une huile essentielle d'alcool de vin ne peut être réalisée qu'après transformation des divers alcools en combinaisons pour lesquelles les divers composés obtenus auraient des points d'ébullition plus distants et éliminant l'influence perturbatrice de faibles quantités d'eau, comme par exemple les iodures d'alcoyle. Ces iodures, en effet, sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau et leurs points d'ébullition sont relativement assez distants. C'est ainsi que les points d'ébullition de ces divers iodures sont respectivement :

Iodure d'éthyle : 72°,5.
Iodure d'isopropyle : 89°.
Iodure de propyle : 102°

et nous avons trouvé, pour l'iodure de butyle secondaire, dont l'alcool est très voisin par ses propriétés de l'alcool isopropylique, un point d'ébullition de 116°,5.

Il y a donc lieu de présumer que la meilleure méthode pour isoler l'alcool isopropylique dans une huile essentielle d'alcool de vin serait de procéder à une distillation fractionnée après ioduration.

Laboratoire Central du Ministère des Finances.

N° 23. — Nouvelles analogies entre l'ion triazote (N_3) et les halogènes; par Georges DENIGÈS (4.8.42).

Aux analogies anciennement relevées entre l'ion triazote et ceux des halogènes, de plus étroites encore s'ajoutent ici : pouvoir antiluorescent vis-à-vis du sulfate de quinine, suivant une loi très régulière de masse atomique; combinaisons doubles des azotures alcalins avec $Cy.Hg$ tout à fait comparables aux halogénures correspondants; obtention d'un triazoture de cuivre monovalent blanc, cristallisé, semblable à $ClCu(I)$ et à $BrCu(I)$; action du même ordre pour les ions Cl , Br et N_3 sur SO_4Cu , en milieu sulfurique et, enfin, préparation d'un azothydrate d'hématine en cristaux de couleur et de forme rappelant, absolument, les dérivés chlorés, bromés et iodés du type hémine.

Dès le début de la découverte de l'acide azothydrique et de ses sels, un rapprochement fut aperçu entre ces combinaisons et les dérivés correspondants du chlore : insolubilité de leurs sels d'argent, de mercure monovalent, de thallium et de plomb, notamment. Je me propose, dans ce mémoire, d'apporter de nouvelles preuves de

l'analogie existant entre l'ion polyatomique monovalent $\begin{smallmatrix} N \\ || \\ N \end{smallmatrix} > N^-$ et les chloroïdes

vrais, je veux dire le chlore, le brome et l'iode, le fluor étant comme un membre aberrant de la famille des halogènes car il se distingue, comme on sait, de ses congénères par maintes propriétés (solubilité du fluorure d'argent, insolubilité des fluorures de la série calcique, etc.).

Dans un travail antérieur (1), j'ai établi que l'ion N_3 était, comme les ions Cl , Br et I , capable de faire disparaître la fluorescence que la quinine présente en solution hydro-sulfurique et que cette propriété obéissait à la loi suivante : *Les produits des volumes d'une solution normale de chlore, brome, iode ou triazote ionisés, nécessaires pour faire disparaître ou atténuer identiquement la fluorescence d'un même volume de sulfate de quinine, par le poids atomique respectif de ces ions, est une quantité constante.*

Cette loi — qui n'est pas applicable au Fluor, beaucoup moins antiluorescent que les autres halogènes — peut être mise sous la forme plus simple : *Le pouvoir antiluorescent des atomes des chloroïdes, vis-à-vis du sulfate de quinine, est proportionnel à leur poids.*

L'expérience suivante prise entre beaucoup d'autres — toutes concordantes — est bien démonstrative, à cet égard : dans 10 cm³ d'une solution préparée en dissolvant 1 g de sulfate de quinine dans 100 cm³ d'eau additionnés de 0,2 cm³ d'acide sulfurique pur, il a fallu, pour faire disparaître la fluorescence, ajouter sous forme de solution normale (1 molécule-gramme par litre) :

2,5 cm ³ de chlorure de sodium ou de potassium,	
2,1 cm ³ d'azoture de sodium,	
1,1 cm ³ de bromure de sodium ou de potassium,	
0,7 cm ³ d'iodure de sodium ou de potassium,	
80 cm ³ de fluorure de sodium.	

Or, si l'on multiplie les volumes ainsi dépensés par les valeurs respectives : 0,0355 g, 0,042 g, 0,080 g, 0,127 g, 0,019 g, en Cl , N_3 , Br , I , F du cm³ des diverses liqueurs normales employées, on obtient :

Pour l'ion chlore	2,5 × 0,0355 g = 0,0887 g
Pour l'ion triazote	2,1 × 0,042 g = 0,0882 g
Pour l'ion brome.....	1,1 × 0,080 g = 0,0880 g
Pour l'ion iode	0,7 × 0,127 g = 0,0889 g
Pour l'ion fluor	80 × 0,019 g = 1,520 g

soit, en chiffres ronds, la valeur constante 80 mm pour les ions chlore, triazote, brome et iode et 1.520 mm — soit près de 18 fois plus — d'ion fluor.

Ces résultats prouvent, de la manière la plus nette, que comme pour bien d'autres propriétés l'ion fluor se distingue absolument des ions Cl , Br , I et N_3 en ce qui concerne leur action sur la fluorescence de la quinine, tandis qu'au contraire les quatre derniers de ces ions, aussi bien les monoatomiques Cl , Br et I que le polyatomique N_3 , se comportent qualitativement et quantitativement de la même manière et suivant la loi de masse qui vient d'être formulée.

Plus récemment, j'ai fait connaître (2) de nouvelles combinaisons cristallisées du cyanure de mercure, avec les halogénures alcalins, de formule générale : $Cy.Hg.XM$ et parmi lesquelles figurent des triazotures de potassium, césium, rubidium et ammonium de tout point comparables, par leur préparation et leurs caractères généraux, aux chloro, bromo et iodocyanures des mêmes métaux, l'ion triazote jouant également, ici, le rôle du chlore, du brome et de l'iode. La place que doit occuper cet ion, dans la classification des métalloïdes, est donc encore ainsi absolument désignée.

Toutefois il faut, pour que cette manière de voir soit inattaquable, que ces

analogies persistent dans d'autres cas non encore envisagés. Or, la façon de se comporter de N_3 , vis-à-vis du cuivre, semble — au premier regard — infirmer ce rapprochement.

C'est ainsi que lorsqu'on traite, en solution, le sulfate de cuivre par de l'azoture de sodium, on obtient un précipité brun d'azoture de cuivre bivalent alors que, dans les mêmes conditions, les chlorures et bromures alcalins fournissent un liquide dont la coloration bleue primitive tend à passer au vert par suite de la formation partielle d'hydrates d'halogénures de cette teinte.

Mais si l'on tient compte que ces halogénures, amenés à l'état anhydre, sont de couleur différente (marron pour le chlorure, noire pour le bromure), que même leur solution aqueuse, chauffée, tend à brunir en subissant une déshydratation et que — d'autre part — l'azoture cuivrique, tel qu'on l'obtient par double décomposition est vraisemblablement anhydre ou, en tout cas, très peu hydraté (de $1/2$ à 1 molécule d'eau, d'après Curtius et Risom (3)), on voit que cette coloration les rapproche singulièrement de $(N_3)_2Cu$.

Un autre point important à considérer est que, jusqu'à ce jour, on n'a point obtenu d'azoture de cuivre monovalent comparable par sa composition, sa couleur blanche, son insolubilité dans l'eau, sa solubilité dans l'ammoniaque, etc., aux halogénures cuivreux tels que le chlorure.

En effet, en dehors de l'azoture cuivrique, dont il vient d'être question, il n'a été décrit qu'un azoture de couleur vert foncé, insoluble dans l'ammoniaque et produit en chauffant à 250° l'hydrate brun tétracuvrique dans un courant de gaz ammoniac (4). Dans cette réaction, il se dégage de l'eau et de l'azote et il reste un mélange d'azoture et d'oxyde cuivreux (5) qu'on peut enlever par digestion prolongée avec l'ammoniaque.

Cet azoture de formule N_3Cu , prendrait ainsi naissance :



Traité par l'acide chlorhydrique, il réagirait comme suit :



ce qui est incompatible avec la formule d'un triazoture cuivreux.

Cependant, j'ai pu obtenir ce triazoture par le procédé suivant, d'une simplicité telle qu'on peut, comme on va le voir, l'appliquer même quand on ne possède qu'une quantité d'azoture de sodium très restreinte.

Dans un petit verre à précipité, on fait dissoudre, à l'aide de 1 cm³ d'eau, 0,05 g de ce sel et 0,20 g de pyrosulfite de sodium (métabisulfite du commerce). Dans la solution limpide, on verse goutte à goutte et en agitant chaque fois une solution à 10 0/0 de sulfate de cuivre acidulée à 1 0/0 d'acide acétique. Le mélange prend une teinte jaune très brun tout en restant d'abord limpide. Après addition de VI gouttes, il tend à se former un précipité brun qui apparaît très nettement lorsqu'on a versé 0,3 cm³ de solution cuivrique, quantité maxima à employer. S'il y a un précipité, on le fait disparaître en ajoutant peu à peu du pyrosulfite de sodium en poudre et le liquide tend à se décolorer.

L'addition de 5 à 6 cm³ d'eau, acidulée de 1 0/0 d'acide acétique, donne, alors, un précipité blanc d'aspect cailleboté (mais consistant en très petits cristaux hexaédriques) extrêmement peu soluble dans l'eau.

Il répond à la formule $N_3Cu(I)$ et est soluble dans les mêmes dissolvants que le chlorure, le bromure et l'iodure cuivreux, notamment dans l'ammoniaque. Sa solution ammoniacale absorbe l'oxyde de carbone et donne, avec l'acétylène, de l'acétylure cuivreux, s'apparentant ainsi aux autres halogénures cuivreux qu'on peut, d'ailleurs, préparer d'une manière semblable à celle qui vient d'être indiquée pour lui avec, seulement, de très petites variations de technique. C'est ainsi qu'en dissolvant 0,20 g de pyrosulfite de sodium dans 2 cm³ d'une solution à 10 0/0 de bromure de potassium et ajoutant 0,5 cm³ d'une solution de sulfate de cuivre, au même titre, on constate la formation, presque immédiate, d'un précipité blanc, cristallin, de bromure de cuivre monovalent.

Enfin, l'ion triazote se rapproche singulièrement, aussi, de ceux du chlore et du brome dans son action sur le sulfate de cuivre en milieu sulfurique (par exemple, sur un mélange récent de 10 cm³ de cet acide, concentré, avec 1 cm³ d'une solution à 10 0/0 de sulfate de cuivre cristallisé).

On sait que, dans ces conditions, les chlorures fournissent un précipité jaune que Vlard (6) a reconnu formé d'une variété jaune de $Cl_2Cu(II)$ anhydre et les bromures, un précipité noir de $Br_2Cu(II)$. Ces deux précipités, insolubles dans un excès de réactif, sont solubles au contraire, en perdant leur coloration, dans suffisamment d'eau distillée.

Or, j'ai constaté que, traités par le même acide cuprifère, les azotures fournissent un précipité rose saumon qui, lui, est soluble soit dans un excès de réactif, soit dans l'eau.

Si l'on veut que la comparaison soit tout à fait nette, il convient d'opérer comme suit :

Au centre d'une petite capsule ou d'un godet de porcelaine, on dépose, en un petit tas, 1 ou 2 cg (au moins) d'un halogénure alcalin pulvérisé puis on humecte cette poudre avec une ou, au plus, deux gouttelettes de réactif cupro-sulfurique dans lesquelles on la disperse. Selon la nature de l'halogénure, le précipité jaune, noir ou saumon, apparaît aussitôt. L'addition de quelques gouttes de réactif ne modifie pas les deux premiers mais fait disparaître le dernier.

Il résulte donc de ces nouveaux faits et d'une meilleure interprétation de ceux que l'on connaissait déjà que l'étude des rapports de l'ion N_3 avec le cuivre, au lieu de l'amoinrir, ne peut que renforcer la proche parenté des chloroïdes avec cet ion.

Toutefois, s'il est un caractère susceptible d'entraîner la conviction sur le bien fondé de cette thèse c'est celui qui a trait à la production d'un dérivé triazoté de l'hématine tout à fait semblable à l'hémine (chlorohématine ou chlorhydrate d'hématine).

Je vais exposer, ci-après, le mode opératoire qui m'a permis de l'obtenir et qui, ne présentant aucune difficulté, réussit d'une manière certaine entre toutes les mains.

Il faut d'abord, pour cela, disposer d'une solution d'hémoglobine pure ou, tout au moins, exempte de chlorures. Celle que j'ai utilisée, dans cette étude, a été préparée avec du sang de mouton recueilli sur anticoagulant (oxalate de potassium) puis centrifugé. Le culot globulaire, repris trois fois par quatre volumes d'eau physiologique et centrifugé, a été traité ensuite par cinq volumes d'eau distillée. Après un contact de deux heures, l'ensemble a été amené à $pH=4,5$ (précipitation des stromas) et centrifugé. La solution-mère (d'hémoglobine) ramenée à $pH=6$, environ, a été soumise à la dialyse, sous pression (et à la glacière), contre de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de dialyse ne contiennent plus de chlorures.

Le titre de la solution définitive était de 6,64 0/0 d'hémoglobine. Pour l'emploi, elle a été étendue à moitié avec de l'eau distillée.

Voici la marche suivie et recommandée pour en dériver, à coup sûr, la combinaison cherchée.

Sur une lame de verre porte-objet, on met une goutte de ce liquide, ainsi dilué, en ayant soin que son pourtour soit aussi régulièrement circulaire que possible, qu'elle ne s'étale pas sur une surface dépassant 5 ou 6 mm de diamètre et qu'elle présente une convexité marquée.

On arrive à ce résultat en se servant, pour le prélèvement de l'essai, d'une baguette de verre de 5 mm de diamètre dont l'extrémité arrondie sera plongée, sur une longueur d'à peu près 15 mm, dans la solution hémoglobinique puis apportée sur la lame jusqu'à ce que la gouttelette qu'elle tient en suspension entre en contact avec elle et y reste adhérente, après le retrait de la baguette.

Au niveau de son centre, on fait tomber, avec précaution, à l'aide de la pointe d'un canif, quelques fines parcelles (1 mg environ) d'azoture de sodium en poudre puis on les disperse dans la goutte d'hémoglobine — sans étaler celle-ci — en se servant de l'effilure d'un agitateur.

Cela fait, la préparation et son support sont placés sur une plaque chauffante maintenue à une température ne dépassant pas 40° , c'est-à-dire supportable à la main.

Après dessiccation complète, le résidu rougeâtre est couvert et imprégné d'une goutte d'acide acétique cristallisable, apportée avec un agitateur, puis avant que celle-ci ne s'étale, on revêt rapidement le tout d'une lamelle couvre-objet de 20 mm de côté. En général, si la goutte d'acide est de volume suffisant, elle se répand dans la totalité de l'intervalle compris entre les deux lames. Dans le cas contraire, on achève de combler cet intervalle par de nouvelles gouttes d'acide placées sur les bords de la lamelle au-dessous de laquelle elles pénètrent aisément. L'ensemble est porté sur une plaque métallique, surmontant un bain-marie bouillant, où on le laisse pendant environ cinq minutes. Au bout de ce temps, le résidu hémoglobinique est, habituellement, plus ou moins dégagé d'acide, mais ce dernier n'est presque jamais complètement évaporé ce qui, du reste, est sans inconvénient pour son examen.

En explorant, alors, la préparation au microscope, à des grossissements variant de 150 à 200 diamètres, en commençant par les plus faibles, on constate la présence de nombreux cristaux jaune brun d'hématine triazotée.

Les dilutions les meilleures, pour la bonne réussite de cette technique, sont comprises entre 2 et 4 0/0 d'hémoglobine.

Quant à la dose d'azoture de sodium, elle est encore efficace avec quelques dixièmes de mg et elle n'est pas gênante, même lorsqu'elle atteint 2 ou 3 mg.

Le même mode opératoire — et cela, encore, rapproche ces diverses hémènes — s'applique à l'obtention rapide des hémamines combinées au chlore, au brome ou à l'iode mais à la condition, pour une réussite certaine de l'opération, d'employer les sels alcalins, correspondant à ces halogènes, non à l'état solide mais sous forme

de solutions (1 0/0 pour le chlorure de sodium; 2 % pour le bromure ou l'iodure de potassium).

L'apport de ces solutions est fait en mettant en contact la goutte d'hémoglobine — aux dilutions plus haut indiquées — avec l'extrémité de l'effilure (d'environ 2 mm de diamètre) d'une baguette de verre préalablement trempée, sur une longueur de 2 ou 3 mm au plus, dans les liquides chlorurés, bromurés ou iodurés. Le reste de l'opération est conduit comme avec l'azoture de sodium.

Dans ces divers essais, j'ai remarqué : 1° Que les acides formique et propionique donnaient d'aussi bons résultats, sinon meilleurs parfois que l'acide acétique, le premier s'appliquant surtout à une bonne formation de l'iodo-hématine et le second favorisant les dimensions de l'hématine triazotée; 2° que les diverses hématines halogénées étaient très résistantes à l'eau. Une fois formées, sous lamelle, on peut les mettre, sans les détériorer, en contact avec de l'eau distillée alors que les halogénures alcalins employés dans la préparation et qui cristallisent eux-mêmes, quand ils sont utilisés en trop grand excès, disparaissent, en se dissolvant, lors de l'addition du véhicule aqueux.

Du reste, les cristaux d'azoture de sodium ainsi formés et qui se présentent en longues aiguilles prismatiques groupées n'ont aucun rapport de coloration ni de forme avec ceux de l'hématine triazotée.

Il va sans dire que lorsqu'on veut obtenir ces derniers, en utilisant la technique qui vient d'être indiquée, on doit s'assurer en premier lieu que la solution d'hémoglobine employée étant essayée seule — c'est-à-dire sans addition d'azoture de sodium ou d'halogénures alcalins — ne fournit pas, après dessiccation, addition d'acide acétique et nouveau chauffage, des cristaux d'hémine ou qu'elle n'en donne qu'une quantité infime, si cette hémoglobine n'a pas été absolument déchlorurée.

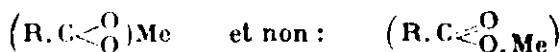
(1) G. DENIGÈS, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, 79, 7, 12. — (2) G. DENIGÈS, *C. R.*, 1941, 213, 604-606. — (3) CURTIUS-RIZOM, *J. Prakt. Chem.*, 1898, 52, 261. — (4) SCHROTTER, *Lieb. Ann.*, 1841, 37, 136. — (5) FIELD, *Ph. Mag.*, 1862, 24, 123; WARREN, *Chem. N.*, 1887, 55, 165. — (6) BERZÉLIUS, *Berz. Jahresh.*, 21, 28. — (7) HENRI-ROSE, *Analyse qualitative*, 1859. — (8) VIARD, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1902, 27, 1028.

N° 24. — Spectres d'absorption infra-rouges et modes de vibration de sels métalliques (acides-alcools et acides aminés). Première partie; par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE (30.7.42).

On confirme, au moyen des spectres d'absorption infrarouges de poudres, en les étendant aux sels d'acides alcools et d'acides aminés, les conclusions précédemment établies relativement à la structure et aux modes de vibration du groupement carboxyle. On retrouve aussi l'analogie, du point de vue spectroscopique, entre celui-ci et le groupement nitro. Passant ensuite aux acides, on indique comment cette interprétation des spectres infra-rouges et Raman permet de savoir immédiatement sous quelle forme se trouve le groupement carboxyle, suivant les conditions de l'expérience.

Nous avons obtenu précédemment (1), entre 600 et 1.600 cm^{-1} , environ, les spectres d'absorption infra-rouges de sels métalliques de mono ou de diacides appartenant, soit à la série aromatique, soit à la série aliphatique. Sur plus de 200 composés, nous avons ainsi confirmé que, dans notre région spectrale, l'étude des substances à l'état de poudres ne présente aucune difficulté (2). On obtient, dans ces conditions, des spectres aussi nets et aussi détaillés qu'avec des liquides ou des gaz. Cette méthode permet ainsi l'examen de substances insolubles, dans les solvants utilisables dans l'infra-rouge, ou difficilement fusibles, ou décomposables au cours de la fusion; de plus, les substances étant étudiées dans l'état où elles se trouvent, il n'y a pas à craindre de modifications dans leur structure. Nous rappelons qu'il suffit, dans tous les cas, d'une quantité de substance vraiment faible (de l'ordre d'un dixième de milligramme pour les solides).

Il ressort de nos travaux antérieurs que le groupement carboxyle, dans les sels métalliques, possède une structure angulaire symétrique, c'est-à-dire qu'il y a résonance entre les liaisons des deux atomes d'oxygène reliés à l'atome de carbone, les forces de liaison se plaçant entre celles d'une « simple » et d'une « double liaison ». Les spectres des rayons X indiquent d'ailleurs, eux aussi, que, dans ces sels métalliques les deux atomes d'oxygène sont indiscernables, de sorte que, comme nous l'avons indiqué, on doit écrire la formule d'un sel correspondant à un métal monovalent Me :



Ce résultat avait été pressenti par quelques auteurs, au moyen des spectres de diffusion (3), mais nos études semblent l'avoir établi définitivement.

En admettant cette structure symétrique du groupement carboxyle, dans les sels métalliques des acides organiques, nous avons pu identifier les trois vibrations

propres, dont les positions varient relativement peu, d'une part, avec le changement du métal, comme avec celui de l'acide, d'autre part. En particulier, il n'existe pas, comme on pouvait s'y attendre, de déplacement régulier des bandes d'absorption vers de plus basses fréquences, lorsque le poids atomique du métal croît. Réciproquement, cette constance des bandes propres au groupement carboxyle ionisé permet de reconnaître sa présence dans les composés. Nous en donnerons plus loin des exemples.

Les deux vibrations de valence, symétrique et antisymétrique, du modèle angulaire à trois masses C $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ (fig. 1), se placent ainsi entre 1280 et 1550 cm^{-1} (la fréquence

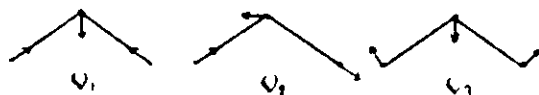


Fig. 1.

Modes de vibration d'un modèle angulaire à trois masses,

de la vibration symétrique v_1 étant toujours inférieure à celle de la vibration antisymétrique v_2), et la vibration de déformation v_3 , entre 800 et 950 cm^{-1} . On avait, antérieurement à nos travaux, identifié avec plus ou moins d'exactitude, les deux premières vibrations, mais la troisième était généralement recherchée vers de plus basses fréquences. *Ainsi tout se passe, en première approximation, comme si, dans les sels métalliques des acides organiques, le groupement carboxyle conservait une grande indépendance vis-à-vis du reste de la molécule.*

La justification de ces vues a pu se faire en comparant les spectres des sels métalliques avec ceux des nitrocorps, pour lesquels l'équivalence des liaisons entre l'azote et chacun des atomes d'oxygène n'a jamais été mise en doute. *Au point de vue purement spectral*, il y a presque équivalence entre le groupement carboxyle ionisé et le groupement NO_2 des nitrocorps, ainsi que le montre la comparaison de nos mesures avec celles de J. P. Mathieu et D. Massignon (4) et d'autres auteurs, sur ces derniers composés.

Passant ensuite à ce que l'on appelle les « vibrations de groupe », nous avons recherché comment le groupement carboxyle dans les sels organiques, se comportait vis-à-vis de l'ensemble de la molécule. Alors que les vibrations « internes » de $(\text{COO})^-$ se modifiaient peu, comme nous venons de le voir, les « vibrations de groupe » impliquant soit une déformation, soit une conservation des angles valentiels, possèdent des fréquences souvent assez différentes, en allant des sels d'un acide aux sels d'un autre acide (ici encore, l'influence du métal reste faible, et, pour ainsi dire incohérente). Ce résultat n'a rien de surprenant, et il sert à justifier la distinction entre les vibrations « internes » et les « vibrations de groupe » du groupement carboxyle ionisé. L'analogie avec les nitrocorps se poursuit encore d'une manière remarquable, dans tous les spectres pour lesquels nous avons effectué la comparaison.

Dans l'identification des « vibrations de groupe », nous avons montré qu'il est extrêmement utile, suivant une méthode qui a été préconisée par l'un de nous depuis longtemps pour le dépouillement des spectres infra-rouges, de comparer les résultats obtenus avec ceux d'autres substances, possédant une chaîne carbonée analogue. C'est ainsi que certaines régularités spectrales des acétates et des propionates, par exemple, s'incorporent, d'une manière remarquable, dans celles des dérivés de la forme $\text{CH}_3\text{-X}$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$ respectivement ($\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{CH}_2\text{...Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Les modes de vibration correspondants des sels métalliques s'identifient ainsi avec ceux des autres composés, en considérant le groupement carboxyle ionisé comme une masse unique, de poids spectroscopique compris entre Cl et Br, exactement comme le groupement nitro. Mais, un certain nombre de régularités des sels métalliques ne correspondent pas à celles des autres composés $\text{CH}_3\text{-X}$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$ par exemple. Ce sont : 1° les trois vibrations propres « internes » du groupement $(\text{COO})^-$; 2° les « vibrations de groupe », dans lesquelles le groupement carboxyle ionisé ne se comporte pas comme une masse unique. Nous obtenons ainsi un moyen excellent de distinguer, dans les spectres, ces deux catégories des bandes.

Nos nouvelles recherches nous amènent, comme nous le verrons, à confirmer entièrement les conclusions précédentes, en ce qui concerne aussi bien la généralité de l'application de la méthode des poudres, que la structure du groupement carboxyle, et de ses vibrations « internes » ou de ses « vibrations de groupe », que l'analogie avec les nitrocorps.

Mais nous examinerons les spectres d'absorption infra-rouges à deux nouveaux points de vue :

1° Avec les glycolates, glycollates, lactates, alaninates et les malates, nous montrerons comment on peut rattacher les spectres de ces composés à ceux d'autres

sels métalliques déjà étudiés par nous, en considérant, en première approximation, l'analogie spectrale bien connue des groupements CH_2 ou CH_3 , NH_2 ou OH , et la possibilité de leur remplacement les uns par les autres, sans qu'il en résulte de changement notable dans les bandes qui correspondent à des vibrations d'ensemble de ces groupements. (Naturellement, pour tenir compte des vibrations propres à CH_2 ou CH_3 , NH_2 ou OH , il faut revenir à un modèle moins simplifié.)

2° Avec les malates et surtout avec les tartrates, nous rencontrons une catégorie de sels dans lesquels l'interprétation des résultats ne peut se faire que si l'on admet l'existence, non seulement des formes moléculaires bien connues, qui correspondent aux dénominations : actif (droit ou gauche), racémique et inactif, mais encore à d'autres formes moléculaires, qui n'ont pas été encore isolées, et dont nous indiquerons le nombre maximum à prévoir.

Nous renvoyons, pour la technique expérimentale, aux publications déjà indiquées (1, 2) et à celles que l'un de nous avait faites antérieurement (5). Nous rappelons seulement que nos appareils ne donnent, entre 1300 et 1700 cm^{-1} , qu'une faible dispersion, de sorte que les déterminations, dans cette région, ne doivent être considérées que comme provisoires.

1. Glycolates, glycolle, glycollates.

Tableau des résultats figures 3 et 4.

Les glycolates ont été préparés en neutralisant la solution chaude de l'acide glycolique par la base dissoute ou précipitée sur filtre. Tous les corps étudiés sont des complexes internes. Ils ne conduisent pas le courant en solution aqueuse, et ne s'hydrolysent pas à froid. Le composé cobalteux (sel nouveau) a la formule : $\text{Co}(\text{CH}_2\text{OH-COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Calculé : Co : 24,08, C : 19,5, H : 4,07. Trouvé : Co (électrolyse) : 23,91, C (méthode de Pregl) : 19,47, H : 4,07). Le sel anhydre est violet et cristallisé. La solution rose donne la coloration verte avec le bicarbonate de sodium et l'eau oxygénée. Le cobalt en est facilement précipité par la potasse, le sulfure d'ammonium et l' α -nitroso β -naphthol. C'est donc un complexe moins stable que les glycollates.

En ce qui concerne le glycolle, nous avons vainement tenté de préparer la seconde forme, dite bétainique, de Tomita et Seiki (21). Le spectre infra-rouge, donné plus bas est donc relatif au glycolle commercial ou à celui qui est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse.

Le glycollate de cuivre est préparé en traitant par une solution aqueuse chaude de glycolle, le carbonate basique de cuivre, résultant de l'action du carbonate de sodium sur le sulfate de cuivre, puis, précipitant par l'alcool la solution bleue obtenue.

Les deux glycollates de cobalt α et β sont obtenus d'après les indications de Ley et Winkler (20). La forme α est violette et la forme β est rouge.

Jusqu'ici, le spectre infra-rouge du glycolle a été déterminé par N. Wright (6) entre 450 et 3300 cm^{-1} et par E. Heintz (7) dans le proche infra-rouge (jusqu'à 1200 cm^{-1} environ). Nous avons emprunté les spectres Raman à N. Wright et

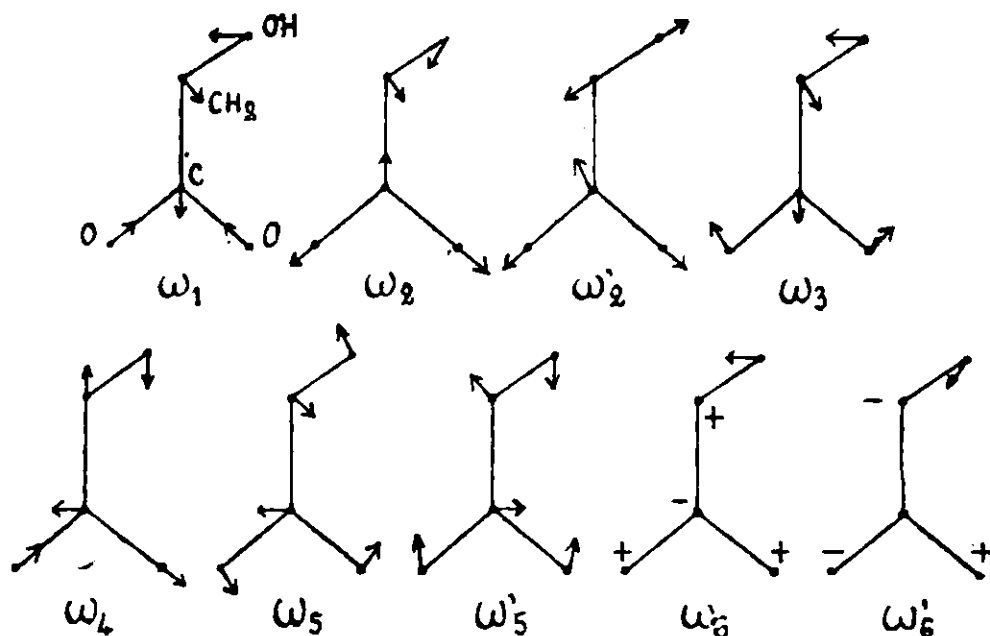


Fig. 2.

Modes de vibration d'un modèle en Y à cinq masses.

W. C. Lee (8), à J. T. Edsall (3), à K. W. F. Kohlrausch et L. Kahovec (9), à C. Sannicé et V. Poremski (10), à J. Goubeau et A. Lünig (19). Ni les glycolates, ni l'acide glycolique n'ont, à notre connaissance, donné lieu à des mesures dans l'infra-rouge. Le spectre Raman du glycolate de sodium est emprunté à I. Peychès (11) et celui de l'acide glycolique à K. W. F. Kohlrausch et L. Kahovec (9).

a) Comme dans nos études précédentes, nous commencerons par considérer les groupements CH_2 , NH , ou OH comme ponctuels. Le premier modèle moléculaire réduit de ces substances, par exemple $(\text{OH})-(\text{CH}_2)-(\text{COO})$ pour les glycolates comprend ainsi trois masses vibrantes, dont les trois modes de vibration sont représentés dans la figure 1. Avec l'équivalence, en première approximation, des groupements OH , NH , et CH_2 ou CH_3 , du point de vue spectroscopique, autant qu'on les considère comme des masses uniques, les glycolates et les glycocollates doivent, dès lors, être comparables aux propionates. Les uns et les autres, relativement aux composés $\text{C}_2\text{H}_5\text{-X}$ (X étant un substituant : OH , NH , CH_3 ,... Cl , Br , I), se classent aux environs du nitroéthane, c'est-à-dire, comme nous l'avons montré dans un précédent tableau (I), près du substituant Br . Dans ces conditions ν_1 sera à chercher aux environs de 300 cm^{-1} , ν_2 et ν_3 s'identifiant avec des fréquences aux environs de 600 et de 1020 cm^{-1} respectivement.

b) En faisant une approximation moins grossière, nous passerons ensuite à un modèle moléculaire en Y, à cinq masses vibrantes, dont les 9 modes fondamentaux de vibration sont indiqués dans la figure 2. ω_1 , ω_2 , ω_3 représentent des vibrations propres du groupement carboxyle et se placent, par suite, conformément à nos précédentes recherches, entre 1350 et 1550 cm^{-1} environ, d'une part, et vers 915 cm^{-1} d'autre part. ω_4 , ω_5 , ω_6 correspondent à ν_1 , ν_2 et ν_3 déjà signalés.

Pour identifier ω_4 , ω_5 , et ω_6 (également vibrations de groupe), nous aurons recours à la comparaison du spectre des glycolates, du glycollate de sodium et du glycollate avec celui du nitroéthane (spectre d'après J. P. Mathieu et D. Massignon (4), ce qui est justifié, par l'analogie indiquée ci-dessus, entre les groupements NO_2 et COO ionisé.

Nitrométhane Ra	303 (m)	387 (f)	495 (F)	569 (f)	614 (F)	720 (?)	878 (TF)
polarisation	0,69	D	0,64	D (?)	0,48		0,26
IR.	—	—	—	—	611 (F)	795 (F)	862 (F)
Glycolates IR.	—	—	—	—	590-600 (F)	710-730 (f)	920-930 (F)
Glycolate de Na Ra	—	391 (f)	529 (m)	—	604 (f)	755 (f)	932 (F)
Acide glycolique IR	—	—	—	—	—	—	893 (F)
(fondu) Ra	—	371 (ff)	497 (m)	—	526 (f)	707 (f)	878 (f)
Glycocolle IR. (*)	—	—	503 (m)	527 (m)	609 (m)	691 (f)	903 (F)
			W	W	W		
Ra			498 (f)		590 (m)	709 (f)	893 (F)
Glycocollate de Na Ra			518 (f)				904 (F)
Glycocollate de Cu IR.	—	—	—	—	—	816 (ff ?)	915 (F)
Glycocollate de Co IR.	—	—	—	—	—	717 (f ?)	911 (F)
IR.	—	—	—	—	—	739 (TF)	926 (F)
Propionates IR.					630-640 (f)	800-810 (F)	851-875 (F)
Nitrométhane Ra		998 (m)	1106 (aF)	1138 (f)	1266 (m)	1335 (aF)	1370 (F)
polarisation		D	0,24	0,92	0,91	0,61	0,39
IR.	913 (f)	978 (F)	1083 (F)		1243 (aF)		1376 (TF)
Glycolates IR.		1020 (F)	1105 (F)		1230-1280 (f)		1355-1412 (F)
Glycolate de Na Ra			1092 (m)		1252 (m)		1372 (f)
Acide glycolique IR.	940 (m)	991 (f)	1074 (F)		1219 (F)		
(fondu) Ra		1020 (m)		1122 (f)	1218 (f)		1371 (m)
Glycocolle IR.		1024 (F)	1110 (F)			1316 (F)	1397 (F)
						W	W
Ra		1033 (m)	1122 (m)		1210 (ff)	1331 (m)	1412 (m)
Glycocollate de Na Ra			1113 (f)			1354	1404 (f)
Glycocollate de Cu IR.		1037 (f)	1110 (F)			1369 (F)	
Glycocollate de Co IR.		1016 (m)	1120 (F)			1329 (F)	
IR.		1024 (aF)			1172 (F)	1356 (F)	
Propionates IR.		990-1000 (f)				1350	
Nitrométhane Ra		1452 (F)	1561 (F)				
polarisation		D	D				
IR.			vers 1550 (ff)				
Glycolates IR			1490-1590 (F)				
Glycolate de Na Ra			1523 (m)				
Acide glycolique IR,							
(fondu) Ra		1435 (F)	1531 (f)				
Glycocolle IR.			1508 (F)	1587 (m)			
			W	W			
Ra.			1491 (m)				
Glycocollate de Na Ra	1444 (f)						
Glycocollate de Cu IR.		1536 (F)					
Glycocollate de Co IR.			1607 (F)				
IR.			1644 (F)				
Propionates IR.	→	1500					

cm⁻¹

(*) W, nombres de Wright

Relativement aux identifications que nous avons indiquées pour les propionates, on observe donc une diminution de fréquence pour ω_1 ; ω'_1 représente une torsion de la molécule. Avec le nitrométhane et les acétates, d'après les recherches de J. P. Mathieu et D. Massignon (4) et nos interprétations personnelles (I), une fréquence vers 475 cm^{-1} semble tout à fait propre à représenter cette vibration. On la retrouve probablement vers 495 cm^{-1} avec le nitroéthane, et, par suite, dans les composés que nous avons indiqués ici, entre 495 et 529 cm^{-1} . Vers 670 - 680 cm^{-1} , nous avons observé une suite de bandes faibles qui peut représenter, comme pour les propionates, la vibration ω_6 , qui était la dernière à identifier parmi les 9 vibrations du modèle simplifié.

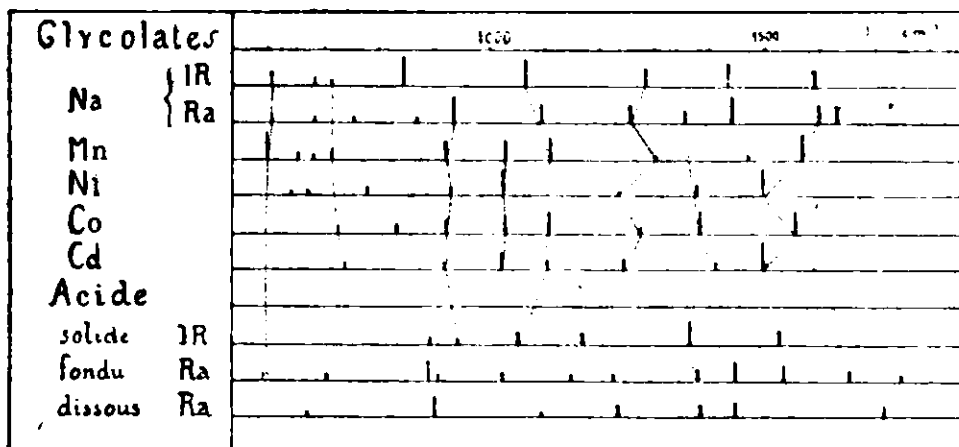


FIG. 3.

Fréquences des spectres d'absorption et de diffusion
(la hauteur des traits est proportionnelle à l'intensité des bandes).

c) On voit qu'il reste, dans les mesures, un certain nombre de fréquences, en dehors de la classification précédente, et, pour lesquelles, un modèle moléculaire plus complet est nécessaire. Les glycolates, en considérant le groupement OH comme une masse unique, possèdent 7 particules vibrantes (OH)-CH₂-COO, et donnent donc lieu à 15 vibrations fondamentales distinctes (11 planès et 4 gauches), toutes actives en absorption et en diffusion. On peut les obtenir facilement à partir des modes de vibration du modèle simplifié précédent.

		Nombre de vibrations
ω_1	donne : 1 vibration de valence symétrique, vers 1350 - 1400 cm^{-1} , du groupement COO en phase ou non avec une vibration de valence symétrique du groupement CH ₂ . La première a déjà été classée, la seconde est à chercher vers 3000 cm^{-1}	2
ω_2	1 vibration de la chaîne (sans changement sur la classification précédente).....	1
ω'_2	1 vibration de la chaîne (sans changement sur la classification précédente).....	1
ω_3	1 vibration de déformation symétrique du groupement COO, en phase ou non avec une vibration de déformation du groupement CH ₂ . La première a déjà été indiquée dans la région de 900 cm^{-1} : la seconde représente une raie vers 1450 cm^{-1}	2
ω_4	1 vibration de valence antisymétrique du groupement COO observée vers 1500 - 1600 cm^{-1} , en phase ou non avec une vibration de déformation du groupement CH ₂ (région de 1300 à 1400 cm^{-1})....	2
ω_5, ω'_5	On prévoit quatre mouvements possibles, dont l'un correspond à une rotation de l'ensemble. Il reste donc 3 vibrations de déformation antisymétriques de COO et de CH ₂ , dont deux ont été primitivement identifiées. La dernière représente une vibration plane de déformation : δ (CH ₂), que nous proposons d'attribuer à une suite vers 1100 cm^{-1}	3
ω_6, ω'_6	Parmi ces vibrations gauches, ω'_6 représente la vibration de torsion signalée plus haut, ω_6 donne, en plus des deux vibrations, l'une basse vers 380 cm^{-1} (déformation de la chaîne) et l'autre vers 670 - 680 cm^{-1} (?) déjà indiquées (déformation gauche COO), une vibration de déformation gauche de CH ₂ : γ (CH ₂), que nous proposons d'identifier avec une suite vers 1250 - 1300 cm^{-1} (par analogie avec la raie dépolarisée du nitrométhane vers 1266 cm^{-1}).....	4

Nombre total de vibrations du modèle considéré.....

15

Si l'on tient compte du groupement OH, ses vibrations propres se décomposent en une vibration de valence (vers 3400 cm^{-1}) qui apparaîtra seulement s'il n'y a pas d'associations moléculaires, et deux vibrations de déformation, l'une plane et l'autre gauche δ (OH) et γ (OH), qui se placent entre 1100 et 1400 cm^{-1} . Leur identification est moins sûre que les précédentes, mais elles peuvent correspondre à des bandes faibles réellement observées. *Exception faite de ces deux dernières vibrations, le modèle moléculaire des glycolates rend donc bien compte des résultats expérimentaux.*

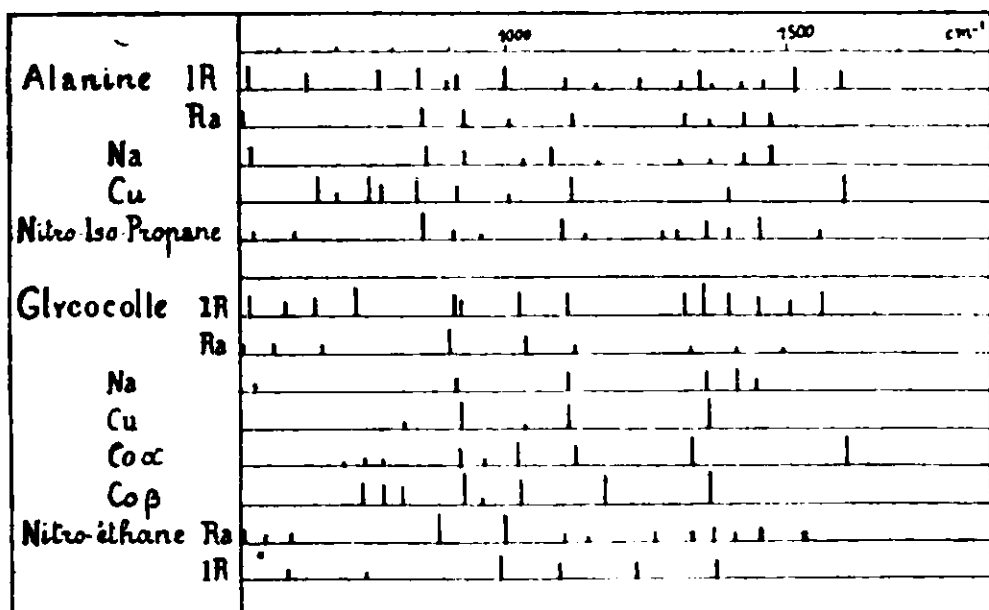


FIG. 4.

Fréquences des spectres d'absorption et de diffusion.

En passant aux glycollates, nous devons, à la place du groupement OH, considérer les vibrations propres du groupement NH_2 , qui sont au nombre de trois, ainsi que le montrerait une analyse analogue à celle que nous venons d'effectuer pour le groupement CH_3 : une vibration de valence symétrique, une vibration plane de déformation, une vibration de valence antisymétrique. La première et la dernière sont à chercher vers 3300 cm^{-1} ; la seconde s'identifie sans difficulté avec une fréquence voisine de 1500 cm^{-1} , qui manque, bien entendu, dans le spectre des glycolates, par exemple.

En plus des vibrations propres du groupement NH_2 , que nous venons de passer en revue avec le glycocolle et les glycollates, nous devons également envisager trois « vibrations de groupe », afin d'arriver au nombre de 21 vibrations fondamentales (15 planes et 6 gauches) toutes actives dans l'absorption et dans la diffusion, que prévoit la théorie. Au lieu de trois vibrations de déformation planes du genre de ω , et ω' (fig. 5), nous devons en envisager quatre : (fig. 6) l'une restant

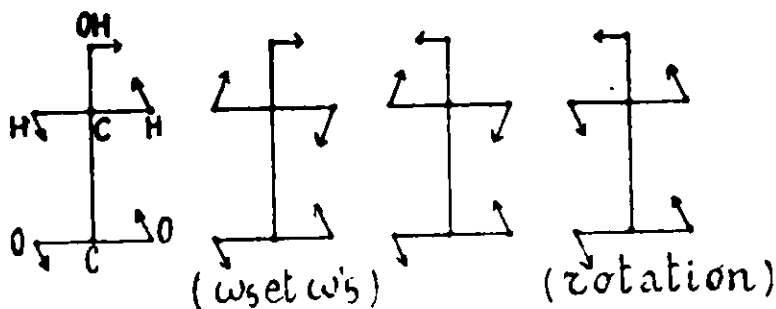


Fig. 5.

basse vers 380 cm^{-1} , l'autre représentant une fréquence voisine de celle des glycolates vers 710 cm^{-1} (voir très forte bande infra rouge du glycocolle à 695 cm^{-1}) et deux vibrations planes, $\delta(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{NH}_2)$ vers 1100 - 1200 cm^{-1} . De même, les vibrations gauches du type ω , et ω' , voient leur nombre s'élever à 6. La vibration de torsion ω' , peut donner naissance à deux fréquences distinctes, suivant que les deux

groupes NH_2 et CH_2 se tordent ensemble ou séparément (fig. 7). Effectivement, dans le spectre du glycolle, il y a deux fréquences à 503 et 527 cm^{-1} , au lieu d'une seule dans la même région pour les composés ne possédant pas de groupement NH_2 . Parmi les autres vibrations gauches, l'une représente une cassure de la chaîne γ (CN), et est à chercher vers des fréquences basses, les trois autres correspondent à des déformations gauches des groupements NH_2 ou CH_2 , et se placent entre 1100 et 1300 cm^{-1} , où l'on a, en effet, observé des bandes infra-rouges et des raies Raman (1).

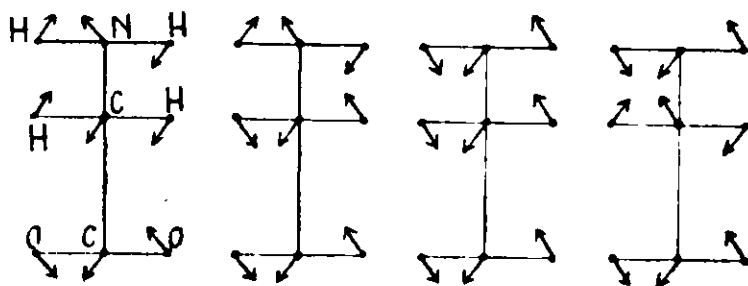


Fig. 6.

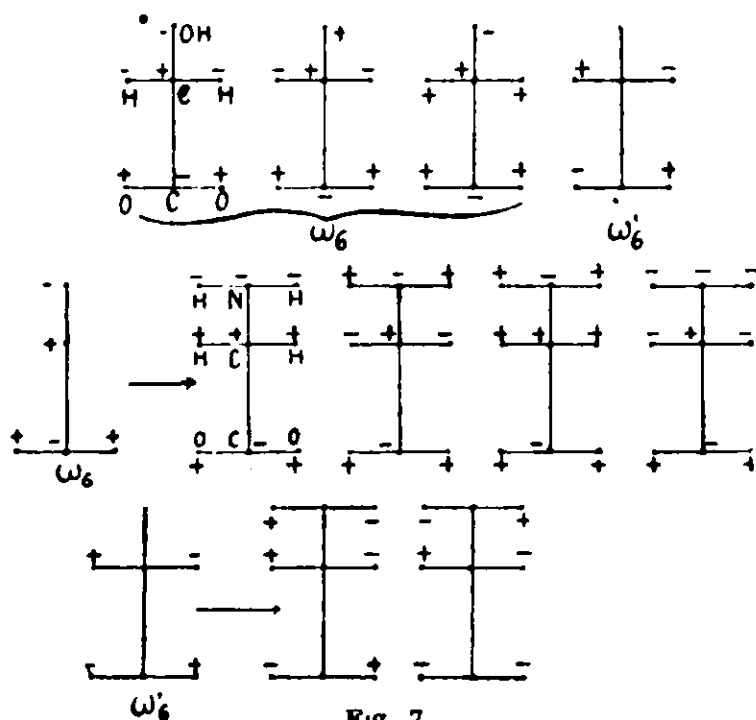
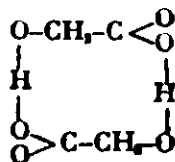
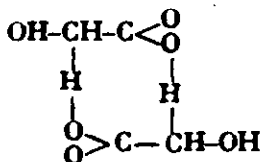
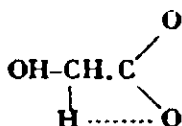


Fig. 7.

Cette analyse montre que l'on peut donc distinguer, dans les fréquences observées, celles qui sont propres à chacun des groupements (qui varient peu d'un composé à l'autre) et celles qui correspondent à des vibrations de groupe (qui ne doivent apparaître, dans la même partie du spectre, que pour des composés de structure nettement comparable).

Lorsque l'on examine les spectres des glycolates, on est frappé de constater que les glycolates de sodium et de cobalt présentent certaines bandes qui échappent nettement aux régularités des autres sels. La plus remarquable est celle de 844 (TF) ou de 835 cm^{-1} (large m) pour ces deux composés. Avec le sel de sodium, la bande vers 930 cm^{-1} , que nous avons attribuée à la vibration symétrique de déformation du groupement COO ionisé, manque complètement : elle existe, quoique faible, dans le sel de cobalt. Cette constatation indiquerait que, dans les deux cas, le groupement $(\text{COO})^-$ ne pourrait pas vibrer librement comme dans le cas des autres sels, par exemple, par suite de la formation d'un cycle interne. Avec le sel de sodium, cette transformation aurait lieu sur la totalité du produit, alors que,

(1) Rappelons que Cleaves et Plyler (12), pour la méthylamine, ont trouvé des bandes infrarouges vers 630 , 783 et 1127 cm^{-1} , qui sont en liaison avec la présence du groupement NH_2 dans la molécule. La première est attribuée à un mode de vibration analogue à ω_6 , donc en accord avec nos interprétations. La seconde et la troisième seraient, suivant ces auteurs, dues à une vibration gauche (type ω_4), et à une vibration de torsion (type ω_5). Nous serions beaucoup mieux d'accord en intervertissant les deux dernières attributions.



pour le sel de cobalt, elle ne serait que partielle, car nous trouvons, non seulement des bandes aberrantes, mais aussi les bandes normales. Il n'est pas possible, actuellement, de choisir entre les trois formules que nous venons de donner, notre appareillage ne fournissant pas une dispersion suffisante dans les régions où se trouvent les bandes propres des groupements CH_2 et NH_2 . Entre les positions des maxima des formes α et β du glycocollate de Co, il existe des différences supérieures aux erreurs expérimentales.

Un point particulièrement intéressant ressort des tableaux précédents : c'est la possibilité de mettre en évidence entre les spectres des acides et ceux de leurs sels une analogie qui ne fait pas de doute. Pour les acides gras, au contraire, il existe des différences profondes. L'explication est à rechercher dans la structure du groupement carboxyle, qui se présente comme fort différente dans les deux cas. De nombreux auteurs se sont occupés du problème des acides gras aliphatiques, depuis Gillette et Daniels, qui semblent, les premiers, avoir donné une explication satisfaisante des phénomènes observés (13), jusqu'à Sannié et Poremski (10), en passant par Kohlrausch et ses élèves (14), divers auteurs (13) etc. On admet généralement que, si le groupement $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ est libre, il donne lieu à une bande infrarouge et à une raie Raman, fortes toutes deux, vers 1730 cm^{-1} , et que, si l'on observe une alternance entre les deux phénomènes (absorption infrarouge vers 1730 , raies Raman vers 1410 et 1660 cm^{-1}), il y a formation d'une sorte de cycle, par association de deux molécules. L'existence du groupement $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ se manifeste, non seulement dans la région précitée, mais elle influe sur tout le spectre. Avec une approximation très grossière, ce groupement, dans les acides, pourrait jouer spectroscopiquement le rôle d'un substituant léger (CH_3 , OH , NH_2 ,...) dans la comparaison avec les composés $\text{R}-\text{X}$ (R , chaîne carbonée semblable à celle de l'acide; X , substituant).

Au contraire, avec l'acide glycolique et le glycolle, nous trouvons, en particulier, les deux vibrations vers 1360 et 1530 cm^{-1} , et une autre vers 903 ou 892 cm^{-1} , qui rappellent singulièrement, par leur position et leur intensité, les trois modes

de vibration du groupement carboxyle ionisé $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. Ces deux acides faibles se

présentent donc comme des sels d'hydrogénium $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \mid \text{H}$, et, dès lors, il n'est

pas étonnant que les spectres soient comparables à ceux des sels métalliques, le groupement carboxyle étant, dans les deux cas, équivalent à un groupement lourd, comme NO_2 ou Br . Cependant, il est remarquable de trouver, en plus, dans le spectre Raman (l'infrarouge n'ayant pas été obtenu avec une dispersion suffisante pour isoler toutes les vibrations) pour l'acide glycolique fondu, des raies à 1663 et 1751 , et, en solution aqueuse à 1717 cm^{-1} , qui indiquent la présence du groupement carboxyle, associé ou libre, comme dans les acides gras. Pour le glycolle, à l'état de poudre, Kohlrausch (9) donne aussi deux raies à 1612 et 1634 cm^{-1} , et, en solution, une raie à 1650 cm^{-1} , qui sont probablement l'indication, en plus du cycle formé par deux groupements carboxyle, d'un autre cycle interne, dans lequel le groupement NH_2 et le carboxyle jouent un rôle (Sannié et Poremski), par exemple : $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. L'absence de raie Raman vers 1730 cm^{-1} semble

indiquer qu'il n'y a pas de molécules d'acide avec un groupement $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ libre. Dans cette région, il existe une forte bande infrarouge.

Nous arrivons ainsi, en les complétant, à des conclusions analogues à celles de Sannié et Poremski, mais ces auteurs ne semblent pas avoir identifié les vibrations propres au groupement carboxyle ionisé, ni celles de déformation plane de NH_2 . Ainsi qu'ils l'ont fort bien montré, le passage au chlorhydrate de glycolle a pour effet de reformer le groupement de l'acide $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Cette conclusion est immédiate, si l'on observe que les raies du groupement carboxyle ionisé vers 1400 et 1580 cm^{-1} ont disparu, mais que l'on trouve, en plus, deux raies à 1630 (due à un cycle interne entre le groupement COOH et NH_2 , suivant l'interprétation de Sannié et Poremski) et 1743 cm^{-1} (molécules d'acide libre). Nous suggérons la possibilité, par suite de la formation, dans le chlorhydrate de glycolle, du groupement NH_2 , que celui-ci donne lieu, comme nous le verrons ci-après pour le groupement

à trois vibrations de déformation, représentées par les fréquences 1321, 1406 et 1616, observées, soit dans la diffusion, soit dans l'absorption, la première de ces raies coïncidant probablement avec une vibration gauche γ (CH_3).

En raison de l'analogie qui existe entre les spectres des sels et ceux des nitro-corps, il est intéressant de regarder attentivement, dans la région précédente, celui du nitroéthane (4). Pour celui-ci, nous trouvons une raie dépolarisée à 1266 cm^{-1} (vibration gauche γ (CH_3)), puis deux fréquences attribuables à NO_2 , l'une (1370 ou 1398 cm^{-1}) qui est polarisée et qui correspond à la vibration symétrique, et l'autre à 1566 cm^{-1} , qui est dépolarisée, et qui représente la vibration antisymétrique correspondante de valence, ainsi que trois fréquences correspondant à la déformation du groupement CH_2 (1355 P , 1370 ou 1398 P et 1451 D), interprétation analogue à celle donnée par J. P. Mathieu et D. Massignon (4) pour le nitrométhane. Avec les glycolates, le glycolle et les glycoliates, il n'y a plus de groupement CH_2 . Nous ne pouvons donc attendre qu'une seule fréquence de déformation de CH_2 vers 1450 cm^{-1} (et une fréquence de déformation de NH_2 dans les composés aminés vers 1500 cm^{-1}) plus deux vibrations propres du carboxyle, analogues à celles du groupement NO_2 . Les mesures justifient ces prévisions. Il est dès lors normal d'attribuer la suite des glycolates, entre 1230 et 1280 cm^{-1} , à une déformation gauche de CH_2 et à la raie 1316 du glycolle, éventuellement aussi à celle de 1320 cm^{-1} du chlorhydrate de glycolle, la même origine.

II. Lactates, alanine, alaninates.

Tableau des résultats, figures 4 et 11.

Les lactates utilisés dans ce travail ont été préparés en saturant l'acide lactique par les carbonates métalliques. La (*d* + *l*) alanine employée est commerciale. Le complexe interne de cuivre a été obtenu en traitant, à chaud, la solution aqueuse d'alanine par le carbonate basique de cuivre (résultant de l'action du sulfate de cuivre sur le carbonate de sodium), puis précipitant la liqueur bleue obtenue par l'alcool.

Dans notre précédent travail (1), nous avons attiré l'attention sur l'analogie qui devait exister entre les spectres des isobutyrate et ceux des lactates : un groupement CH_2 pouvant être remplacé par OH , sans que les vibrations de la chaîne s'en trouvent sensiblement modifiées. Il en est de même des alaninates, dans lesquels c'est un groupement NH_2 qui est substitué à l'un des groupements CH_3 , et nous y joindrons aussi l'alanine. Comme les spectres Raman de comparaison sont relativement complets, dans les basses fréquences, nous pourrions pousser l'analyse plus loin que nous ne l'avions fait à propos des isobutyrate.

Jusqu'à présent, sauf l'alanine, étudiée par Wright (6), aucun des autres composés n'avait donné lieu à des mesures d'absorption dans notre région. Nous adopterons les nombres de cet auteur, sauf entre 550 et 1250 cm^{-1} , où nous avons repris l'étude. Pour les déterminations des spectres Raman, nous avons utilisé celles du lactate de sodium (au-dessus de 1300 cm^{-1}) par Peychès (11), de l'alaninate de sodium par Edsall (3), Wright (8), Sannier et Poremski (10) et du nitro-isopropane par Pendl, Reitz et Sabathy (15).

a) D'après ce que nous avons vu dans nos recherches sur les isobutyrate, nous pouvons commencer par choisir un modèle moléculaire à six masses vibrantes, tel que $\begin{matrix} \text{COO} \\ | \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{matrix}$, par exemple, et qui possède par conséquent 12 modes de vibration fondamentaux, distincts (9 plans et 3 gauches) tous actifs dans l'absorption et dans la diffusion (fig. 8). En comparant ces spectres avec ceux des dérivés

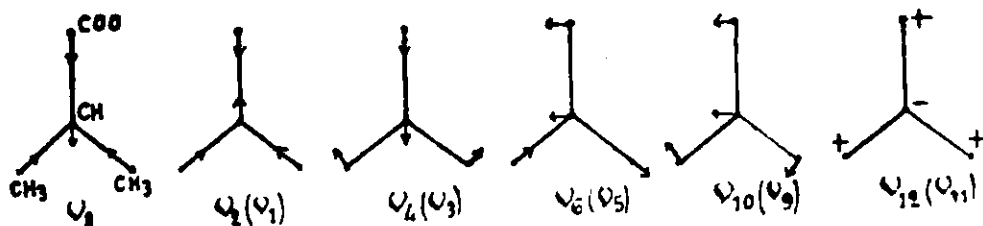


FIG. 8.

isopropyle $\text{C}_3\text{H}_7\text{-X}$, tirés d'un autre travail de l'un de nous (5), on constate que ces composés se placent aux environs du substituant bromé, le groupement COO , supposé vibrer comme une masse unique, lui étant, comme NO_2 , spectroscopiquement équivalent. Cette comparaison permet immédiatement de distinguer les vibrations propres du groupement COO (qui ne se placent pas sur les suites des bandes des dérivés isopropyle, fig. 10) et des nouvelles vibrations de groupe, qui

échappent aussi à cette classification (modes de vibration du modèle réduit isopropyle, fig. 9).

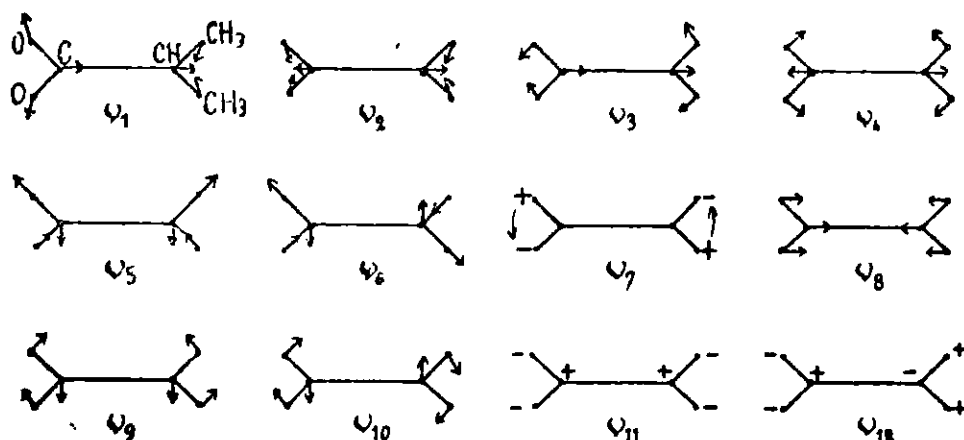


Fig. 9.

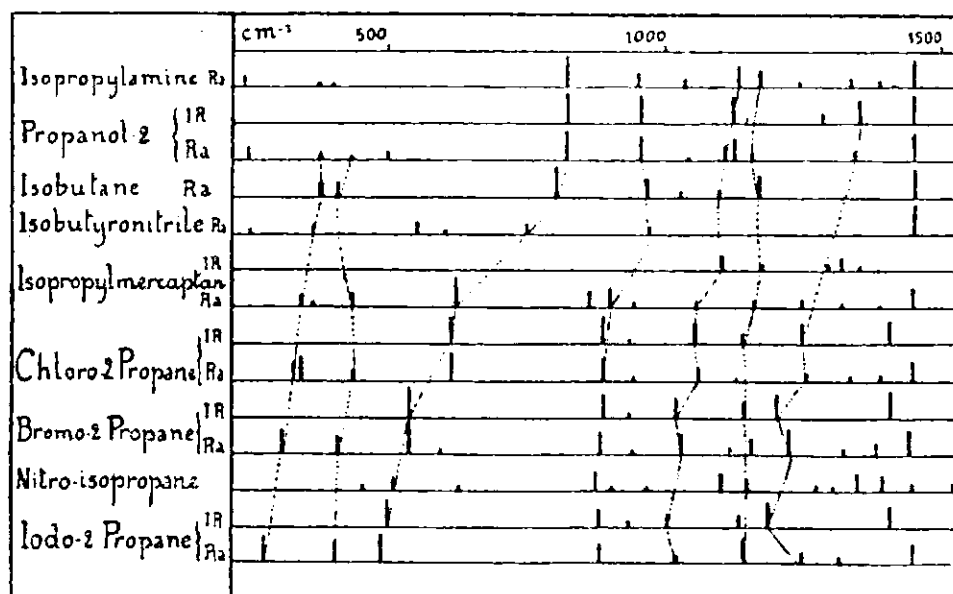


Fig. 10.

Fréquences des spectres d'absorption et de diffusion.

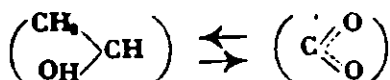
Modes de vibration et fréquences correspondantes

Modèle moléculaire isopropyle C ₃ H ₇ Br Ra	ω_8 294		ω_3 407		ω_2 537	ω_1 881		ω_4 1025		ω_6 ?		
Modèle moléculaire $\begin{array}{c} Y & & O \\ & \diagdown & / \\ Y & -C-C- & O \end{array}$	ν_8	ν_{10}	ν_3	ν_4	ν_5	ν_2	ν_1	ν_5	ν_6	ν_{11}	ν_{12}	ν_7
	vibr. de groupe		vibr. de def. COO		vibr. de groupe		vibr. C-C		vibr. de val. COO		vibr. de groupe gauches	
Nitro-isopropane Ra	277	558(?)	?	849	522	?	900	1398	1552	631?	336	460?
Acide lactique Ra	279	?	—	—	526	1042	919	—	—	?	335	?
Lactates IR	?	535- 580	755- 780	840- 850	?	1020- 1030	900- 925	1350- 1400	1480- 1550	680?	?	?
Alanine Ra et IR	?	583	770	842	?	998	910	1361	1597	?	421	486 ou 505
Oxalates Ra et IR	vers 370	525- 575	750- 800	vers 900	vers 450	vers 1480	vers 1510- 1600	vers 1500- 1600	vers 1640	660	vers interdit 280-320	

b) Le tableau précédent montre comment on peut envisager le passage du modèle réduit du type isopropyle à celui du type $\begin{matrix} Y & & O \\ & \diagdown & / \\ Y & -C-C- & O \end{matrix}$, Y représentant deux groupements semblables ou différents. Les attributions marquées d'un point d'interrogation sont beaucoup moins certaines que les autres, mais, comme nous

les avons indiquées à propos d'autres composés, elles nous paraissent présenter un certain degré de vraisemblance.

La classification précédente appelle certaines remarques, pour lesquelles la comparaison des nombres que nous avons trouvés pour les oxalates (1) se présente comme des plus utiles. ν_1 et ν_2 , ainsi que ν_3 et ν_4 restent des vibrations de valence ou de déformation du groupement COO, donc avec les nouveaux composés, l'ordre de grandeur de la fréquence ne doit pas changer. ν_1 se trouve avoir une fréquence un peu plus grande avec les lactates qu'avec les oxalates, bien que la différence entre les masses des groupements CH₃ ou OH et de l'oxygène reste faible. Il est probable, comme nous l'avons indiqué antérieurement, qu'il existe une modification dans la force de liaison entre les deux parties de la molécule qui vibrent, en somme, l'une par rapport à l'autre :



ν_1 et ν_2 deviennent des vibrations C-C, ce qui diminue notablement leurs fréquences (qui représentaient des vibrations COO). Les vibrations de groupe ν_3 , ν_{10} , ν_{11} , ν_{12} doivent se trouver dans les mêmes fréquences que dans le cas des oxalates, les forces de liaison de valence n'intervenant que peu. ν_1 , interdit pour les oxalates, dans l'absorption comme dans la diffusion, devient ici actif dans les deux cas, par analogie avec les identifications du nitrométhane, des acétates et du nitroéthane déjà signalées, doit être attribué à une fréquence un peu inférieure à 500 cm⁻¹. Il est intéressant de remarquer que les vibrations ω_1 et ω_2 du modèle isopropyle, se trouvent très augmentées en fréquence, avec l'introduction du groupement COO (ou NO₂), en raison des forces de liaison de valence, beaucoup plus fortes dans ce cas. Si l'on cherchait à classer directement dans le modèle réduit du genre isopropyle, les vibrations ne correspondraient à aucune des suites observées dans les régions de 294 et de 407 cm⁻¹.

Pour passer au modèle moléculaire complet des lactates, il faut ajouter aux 12 vibrations précédentes :

1° Trois vibrations propres de OH, qui se répartissent en une vibration de valence vers 3000 cm⁻¹, une vibration de déformation plane et une vibration de déformation gauche, respectivement δ (OH) et γ (OH), qui se placent entre 1100 et 1350 cm⁻¹.

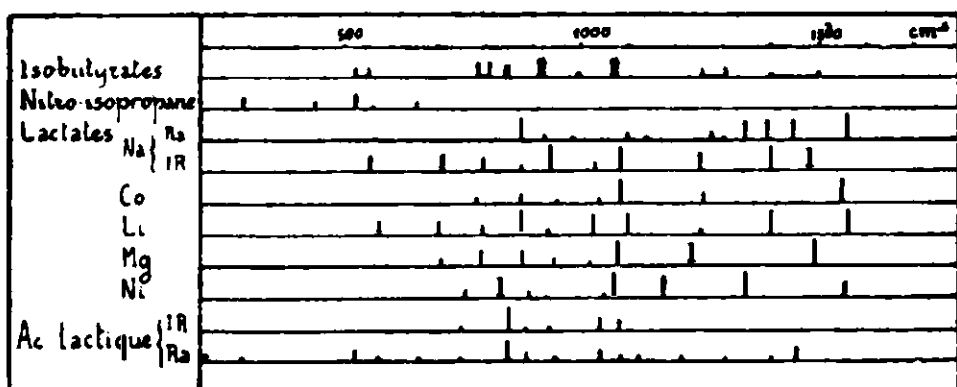


Fig. 11.

Fréquences des spectres d'absorption et de diffusion.

2° Six vibrations propres du groupement CH₃, qui se décomposent en trois vibrations de valence (symétriques et antisymétrique) vers 3300 cm⁻¹, et trois vibrations de valence symétriques et antisymétrique (entre 1300 et 1450 cm⁻¹), auxquelles il faut ajouter trois vibrations gauches γ (CH) (entre 1100 et 1350 cm⁻¹), soit, en tout, neuf vibrations supplémentaires.

Avec l'alanine, nous devons envisager, en outre, les trois vibrations propres du groupement NH₂, déjà signalées à propos du glycolle (deux de valence, symétriques, une antisymétrique vers 3300 cm⁻¹, une de déformation plane vers 1500 cm⁻¹, ainsi que trois vibrations de groupe, comprenant une vibration plane de déformation, du genre ω_1 , et deux vibrations gauches, une de torsion, du genre ω'_1 , et une autre du genre ω_2 : γ (NH₂). On arrive ainsi à des modèles moléculaires fort compliqués, dont on peut néanmoins rattacher un bon nombre des vibrations prévues à des fréquences observées.

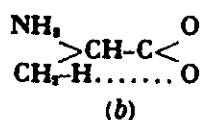
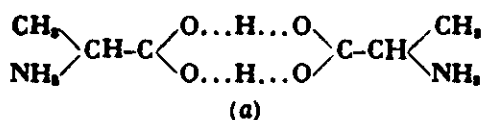
Ainsi, pour les lactates, il existe surtout une suite de bandes fortes, entre 1234 et 1257 cm⁻¹, qui peut être considérée comme une fréquence gauche de CH₃. Nos appareils manquent malheureusement de dispersion dans la région considérée,

aussi utiliserons-nous les spectres de diffusion du nitro-isopropane et les nombres de Wright (IR) de l'alanine.

	γ (CH ₃)			δ (CH ₃)		ν_1	δ (CH ₃)	δ (NH ₂)	ν_2
Nitro-isopropane	1100	1140	1278	1305	1355 (1)	1398 (1)	1450		1552 cm ⁻¹
Lactates IR	1080		1234-1257		1350-1400				1480-1500
Alanine	1111	1149	1236	1304	1361	1412	1453	1514	1597

Pour l'alanine, on identifie ainsi immédiatement la vibration de déformation du groupement NH₂, qui manque naturellement dans les spectres des autres substances. Les vibrations de groupe de NH₂ sont beaucoup plus difficiles à identifier. Wright donne à 648 pour la *l*-alanine, une bande forte qui peut représenter la vibration plane de déformation cherchée (du genre ω_2). Pour la vibration gauche de torsion, au lieu d'une seule fréquence vers 496 cm⁻¹, pour le nitro-isopropane, nous en trouvons deux à 486 et à 505 cm⁻¹ (suivant Wright), ce qui s'explique par le dédoublement de la vibration ν_1 , que l'on peut prévoir théoriquement. Une bande faible à 895 cm⁻¹ échappe aux classifications précédentes; il est possible qu'elle représente une des vibrations gauches dans lesquelles le groupement NH₂ joue un rôle important: δ (NH₂)?

Le tableau précédent montre que, dans l'alanine en poudre, le groupement COO se trouve à l'état ionisé, comme pour le glycolle (conclusion conforme à celle de Sannié et Poremski, qui l'ont obtenue d'une autre manière, sans considérer les vibrations propres des différents groupements). Notre analyse nous permet d'aller plus loin que les précédents auteurs. En effet, si, dans un milieu neutre, on observe relativement peu de changements dans le spectre, nos prédécesseurs ont montré que les bandes de 1308, 1359 et 1419 devenaient de plus en plus faibles en ajoutant de l'acide chlorhydrique. C'est la preuve que le nombre des groupements CH₂ diminuerait avec la tendance de l'acide à reprendre la forme ordinaire du carboxyle. Celle-ci est révélée, en particulier, d'après les remarques de Sannié et Poremski (16), par les nouvelles raies à 1640 et 1680 cm⁻¹, qui sont dues à la formation de cycles auxquels participe le groupement carboxyle. L'un d'eux est probablement le cycle ordinaire des acides gras, formé par deux groupements carboxyle, appartenant à deux molécules différentes (a) (1680 cm⁻¹) et nous suggérons que le deuxième cycle est formé par une seule molécule, avec l'un des atomes d'hydrogène du groupement CH₂, et l'un des atomes d'oxygène du groupement carboxyle (b). Il n'y aurait plus à parler de groupement CH₂, pour la partie ainsi transformée, mais de groupement CH₂, qui est décelé par la forte raie de 1460 cm⁻¹, celle-ci conservant, suivant Sannié et Poremski, une intensité constante au cours de la



neutralisation par ClH. Avec le chlorhydrate d'alanine, ces auteurs indiquent, en dehors d'une raie à 1630 cm⁻¹, due à un cycle interne, une raie à 1731 cm⁻¹, représentant le groupement carboxyle libre des acides, la raie 1465 cm⁻¹, due à CH₂, et deux raies plus faibles, à 1331 et 1370 cm⁻¹, pour lesquelles, il peut y avoir plusieurs explications. Il est loisible, par exemple, de les considérer comme deux vibrations propres du groupement NH₂, formé par addition de ClH, la troisième vibration de déformation de ce groupement se confondant avec la vibration δ (CH₂) à 1465 cm⁻¹. Il est encore possible que ces raies faibles représentent des vibrations des cycles formés.

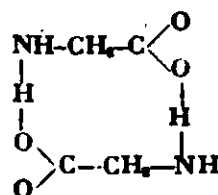
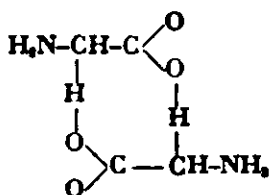
Le résultat indiqué par Sannié et Poremski que, dans l'alanine, le groupement COO possède une structure symétrique, se traduit par une *analogie d'ensemble* du spectre avec ceux des lactates, des alaninates etc... Si nous passons au chlorhydrate d'alanine, c'est-à-dire à un état favorisant la formation du groupement $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, plus ou moins associé dans des cycles, nous devons trouver une modification de toutes les vibrations du groupement carboxyle, celles dans lesquelles il vibre sensiblement comme une masse unique pouvant se trouver relativement peu modifiées. Le tableau (fig. II) montre qu'il en est bien ainsi. Par contre, il apparaît de nouvelles raies (d'ailleurs faibles), à 602 et 747 cm⁻¹, qui n'existent pas avec le groupement carboxyle ionisé, et qui ont été récemment attribuées par l'un de nous (17) aux vibrations de déformation symétrique et antisymétrique du groupement $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$.

Si nous comparons le spectre de l'acide lactique à ceux des lactates et de l'alanine, en dehors de la région de 1300 à 1700 cm⁻¹, dans laquelle les raies de 1721 et de

(1) Il est possible qu'il faille intervertir les deux attributions faites pour des fréquences à δ (CH₂) et ν_1 (COO), mais le raisonnement reste le même.

1742 cm^{-1} (18) IR: 1732 cm^{-1} indiquent la présence du groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ libre, nous constatons encore l'apparition de deux vibrations à 639 et 748 cm^{-1} , analogues aux précédentes et la constance approximative de plusieurs vibrations dans lesquelles le groupement carboxyle prend part comme un tout. Mais comme il existe une analogie vraiment très grande entre le spectre des lactates et de nombreuses fréquences de l'acide lactique, en particulier pour celles qui ont été attribuées au groupement COO ionisé, il ne serait pas impossible qu'une certaine proportion d'acide lactique existât également sous forme d'un sel d'hydrogénium.

Avec l'alaninate de cuivre, nous avons décelé, entre 650 et 850 cm^{-1} , un nombre de bandes d'absorption double de celui qui ressort du spectre de l'alanine. Comme nous le montrons par ailleurs, la structure du groupement carboxyle dans les deux cas, est la même. Les bandes supplémentaires doivent donc provenir de la chaîne carbonée et azotée. Nous retrouvons bien deux bandes à 666 et 759 cm^{-1} , qui rappellent celles de l'alanine, mais les bandes de 612, 699 et 777 cm^{-1} sont nouvelles, et, par suite, doivent être interprétées comme indiquant une configuration moléculaire nouvelle. Il est probable que, dans l'alaninate de cuivre, il se forme un complexe interne et que les vibrations supplémentaires représentent précisément des mouvements de ce complexe interne. Autant qu'on puisse raisonner par analogie, le passage d'une chaîne droite ou ramifiée à une forme cyclique peut changer complètement l'ordre de grandeur des fréquences propres relatives aux vibrations gauches de déformation γ (CH). Alors que celles-ci se tiennent, avec les composés acycliques, généralement entre 1100 et 1300 cm^{-1} , pour le benzène, par exemple, on rencontre encore à 670 cm^{-1} une vibration de cette nature. La présence de fortes bandes d'absorption entre 660 et 800 cm^{-1} , dans l'alaninate de cuivre, serait ainsi l'indication d'une structure cyclique, par exemple comme les formules suivantes entre lesquelles nous ne pouvons d'ailleurs pas faire encore de choix :



Avec une plus grande dispersion, on pourrait voir si les fréquences de 1450 et de 1500 cm^{-1} environ, représentant des vibrations des groupements CH_2 et NH_2 , respectivement, sont conservées ou non, et par suite, si l'on peut isoler de tels groupements dans la molécule.

Conclusion.

Nous voyons donc que l'étude spectroscopique de l'infrarouge et de l'effet Raman permet d'obtenir des renseignements des plus intéressants sur l'état dans lequel se trouvent les différents groupements de la molécule, et, en particulier, le groupement carboxyle, non seulement dans les sels, mais aussi dans les acides où le problème est beaucoup plus compliqué. Quand il s'agit d'un mono- ou d'un biacide (formique, acétique, oxalique, etc.), le groupement caractéristique existe bien sous la forme sous laquelle on l'écrit ordinairement, avec la possibilité de l'existence de cycles formés par ce groupement dans l'association de deux molécules, suivant les conditions de l'expérience (température, dilution, etc.). Avec les acides à fonction mixte (glycocolle, alanine, acide lactique, glycolique), la structure du groupement carboxyle est entièrement modifiée, et nous retrouvons, pour une partie plus ou moins importante du produit (et parfois pour la totalité), l'équivalence des deux atomes d'oxygène du groupement carboxyle, qui existe dans les sels de tous les acides sans exception. Mais, dans le cas des acides aminés et des acides alcools, suivant le milieu dans lequel on opère, il peut se former, en outre, non seulement le cycle obtenu par l'association de deux groupements carboxyle, comme dans les acides aliphatiques ou aromatiques ordinaires, mais encore un ou plusieurs cycles entre la fonction acide et l'autre fonction (alcool ou amine) ou même peut-être entre un atome d'hydrogène des groupements CH_2 ou CH , et l'un des atomes d'oxygène du groupement carboxyle, sous forme acide.

Glycolates.

Na	602 (m)	682 (m)	707 (m)	844 (F)	1062 (F)	1288 (F)	1428 (F)	1586 (F)
Mn	593 (F)	651 (f)	673 (aF)	716 (m)	924 (F)	1028 (F)	1301 (F)	1470 (f)
	1559 (F)							
Ni	658 (f)	662 (f)	671 (f)	777 (l, m)	931 (f)	1018 (F)	1185 (f)	1234 (f)
	1492 (F)							1318 (f)

Co 726 (aF) 835 (l, m) 920 (m) 1024 (F) 1105 (F) 1273 (f) 1384 (m) 1542 (F)
 Cd 616 (l, m) 680 (f) 731 (f) 917 (l, m) 1022 (F) 1101 (F) 1237 (F) 1412 (f)
 1492 (F)
 Acide glycolique 892 (F) 940 (aF) 991 (f) 1074 (F) 1219 (F) 1412 (F) vers 1730 (F)
 Glycocolle 666 (aF) 691 (F) 903 (F) 1024 (aF) 1110 (aF) 1352 (F) 1446 (F)
 1586 (F)
 Glycocolle de Cu 816 (ff) 915 (F) 1037 (m) 1110 (F) 1369 (l, F) 1535 (f)
 Glycocolle de Co, forme α 717 (f) 749 (f) 781 (f) 808 (f) 911 (F) 965 (f) 1016 (m)
 1120 (F) 1329 (F) 1607 (F)
 Glycocolle de Co forme β 739 (aF) 776 (F) 812 (m) 926 (F) 957 (f) 1024 (aF),
 1172 (F) 1356 (F) 1644 (F)

Lactates.

Li 583 (m) 675 (m) 728 (m) 769 (aF) 850 (F) 912 (f) 1028 (F) 1104 (F) 1263 (f)
 1404 (F) 1547 (aF)
 Mg 683 (m) 784 (l, aF) 857 (m) 917 (f) 1024 (f) 1084 (F) 1234 (F) 1492 (F)
 Mn 555 (m) 680 (aF) 768 (l, m) 913 (aF) 1032 (f) 1080 (f) 1257 (F) 1404 (F)
 1481 (F)
 Ni 755 (F) 838 (F) 885 (f) 925 (f) 1049 (f) 1069 (F) 1177 (F) 1348 (F) 1535 (F)
 Co 757 (l, m) 855 (m) 919 (f) 1042 (f) 1080 (F) 1268 (aF) 1438 (f) 1535 (F)
 Acide Lactique 740 (l, m) 820 (F) 867 (f) 913 (m) 1055 (F) 1100 (F) 1215 (F)
 1732 (F)
 Alanine 842 (F) 910 (F) 998 (F) 1098 (F) 1332 (l, F) 1514 (F)
 Alaninate de Cu 580 (F) 612 (aF) 666 (F) 699 (aF) 759 (F) 777 (F) 844 (F)
 916 (aF) 1008 (m) 1114 (F) 1390 (F) 1599 (F)

(1) Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, Comptes rendus, 1941, 212, 697 et 953; Ann. de Phys., 1942, 17, 5; Bull. Soc. Chimique de France, 1942, 8, 263 et 548. — (2) Cl. DUVAL et J. LECOMTE, Comptes rendus, 1941, 212, 389; Bull. Soc. Chimique de France (séances) n° 10, oct. 1941; J. LECOMTE et H. FREYMAN, Bull. Soc. Chimique de France, 1941, 8, 601 et 612; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *ibid.*, 1941, 8, 713. — M^{me} R. DUVAL et J. LECOMTE, Comptes rendus, 1941, 212, 998. — (3) J. GUPTA, Ind. J. of Phys., 1936, 10, 109 et 465; 1937, 11, 231; J. T. EDSALL, J. Chem. Phys., 1935, 4, 1; *ibid.*, 1937, 6, 508; J. phys. Chem., 1937, 41, 133, etc. — (4) J. P. MATHIEU et D. MASSIGNON, Comptes rendus, 1940, 211, 783; *ibid.*, 1941, 212, 1084; Ann. de Phys., 1941, 10, 5; D. MASSIGNON, Diplôme d'études supérieures, Paris, 1940, n° 766. — (5) J. LECOMTE, Comptes rendus, 1933, 198, 1011; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *ibid.*, 1929, 189, 155; Ann. Comb. liquides, 1931, 8, 1001; Ann. de Phys., 1932, 18, 331; *ibid.*, 1938, 10, 503; Public. Sc. et techniques, Ministère de l'Air, Paris, Gauthier-Villars, 1933, 84 et 1939, 142. — (6) N. WRIGHT, J. biolog. Chem., 1939, 127, 137. — (7) E. HEINTZ, Thèse Paris, 1937; Vigot frères, Paris, 1937. — (8) N. WRIGHT et W. C. LEE, Nature (Londres), 1937, 136, 300. — (9) L. KAHOVEC et K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitz. Akad. Wien 11b, 1936, 146, 579; Monatshefte f. Chemie, 1936, 68, 359. — (10) C. SANNIÉ et V. POREMSKI, Bull. Soc. Chimique France, 1941, 8, 702. — (11) I. PEYCHES, Bull. Soc. Chim. France, 1935, 2, 2195. — (12) A. P. CLEAVES et E. K. PLYLER, Phys. Rev., 1939, 68, 1113; J. Chem. Phys., 1939, 7, 583. — (13) R. H. GILLETTE et F. DANIELS, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1139; L. G. BONNER et R. C. HOPSTADTER, J. Chem. Phys., 1938, 6, 540; M. M. DAVIES et G. B. B. M. SUTHERLAND, J. Chem. Phys., 1938, 6, 755 et 767; M. M. DAVIES, J. Chem. Phys., 1938, 6, 770; R. C. HERMAN et R. HOPSTADTER, J. Chem. Phys., 1939, 7, 460. — (14) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KOPPL, A. PONGRATZ, Z. phys. Chem. B., 1933, 21, 242. — (15) E. PENDL, A. W. REITZ et R. SABATHY, Proc. Indian Acad., 1938, 8, 508. — (16) C. SANNIÉ et V. POREMSKI, Bull. Soc. Chimique de France, 1937, 4, 880. — (17) J. LECOMTE, Comptes rendus, 1942, 214, (sous presse); J. de Physique 1942, 2, 193. — (18) O. BURKARD, L. KAHOVEC, Sitz. Akad. Wien 11 b, 1938, 146, 779 Monatshefte f. Chemie, 1938, 71, 838. — (19) J. GOUZEAU et A. LUNNING, Ber., 1940, 78, 1053. — (20) LEY et WINKLER, Ber., 1900, 42, 3900. — (21) M. TOMITA et Y. SEIKI, Z. physiol. Chem., 1941, 270, 23.

Sorbonne. — Laboratoire de Recherches physiques.

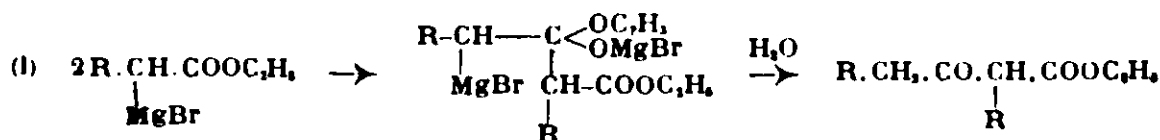
N° 25. — Sur la condensation des esters α -bromés par le magnésium.

I. Condensation des esters α -bromobutyriques en présence d'esters butyriques; par M^{lle} Marthe MONTAGNE et M. Maurice ROCH (31.8.42)

L'action du magnésium sur un ester α -bromé est d'abord, comme l'a montré Zeltner (1), de transformer cet ester en complexe R-CH-COOC₂H₅, dont les propriétés

Mg Br

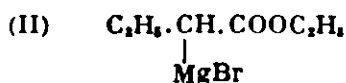
sont celles d'un véritable dérivé organomagnésien; ce complexe réagit immédiatement sur lui-même et, après hydrolyse, on obtient un ester β -cétonique. On peut représenter ainsi cette suite de transformations:



Avec les esters α -bromopropionique, α -bromobutyriques (*n* et *iso*), α -bromo valérique on observe cette réaction; l'éther bromacétique donne un mélange d'éthers acétylacétique et γ -bromoacétylacétique. Mais, sauf pour l'ester α -bromobutyrique, le rendement de la condensation est faible; pour l'ester α -bromobutyrique, en suivant les indications de Zeltner, nous avons constaté qu'il ne dépasse guère 20 0/0, même en effectuant les distillations sous pression réduite.

Nous avons pensé alors qu'en remplaçant l'éther anhydre solvant par le butyrate d'éthyle absolu nous pourrions être conduits à une préparation plus avantageuse de l'éther β -cétonique cherché, si toutefois la fonction éther-sel du solvant entrerait en jeu dans la condensation, ce qui n'a pu être établi de façon sûre par les auteurs qui ont réalisé des condensations analogues [Hann et Lapworth (2), Sommelet et Hamel (3)]. Le butyrate d'éthyle absolu s'obtient aisément par contact pendant quelques jours de l'éther-sel sur du chlorure de calcium, puis distillation sur chlorure de calcium neuf.

Nous avons vérifié tout d'abord qu'il n'est pas possible en présence de butyrate d'éthyle comme solvant, pas plus qu'en présence d'éther anhydre comme l'avait essayé Meyer (4), de limiter la réaction du magnésium sur l'ester bromé à son premier stade, c'est-à-dire à l'apparition du complexe,

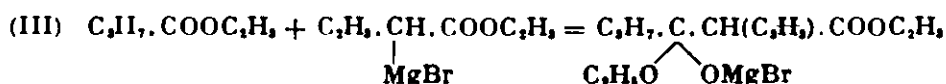


Même lorsqu'on opère à basse température, c'est-à-dire vers -5° , on constate que non seulement l'ester β -cétonique est déjà formé mais qu'il est accompagné d'une quantité importante de produits de condensation plus avancée. Par contre, ces derniers produits se forment en quantité très minime lorsqu'on condense le bromobutyrate d'éthyle avec le magnésium sans aucune précaution, c'est-à-dire à l'ébullition du butyrate d'éthyle solvant. Un des meilleurs essais a porté sur 386 g de butyrate d'éthyle, 96 g de bromobutyrate d'éthyle, et 15 g de magnésium. On opère comme pour la préparation d'un réactif de Grignard. On amorce la réaction par chauffage en présence d'un grain d'iode et on entretient un vif reflux par addition progressive de l'éther bromé dissous dans le solvant. Le magnésium disparaît presque complètement et le produit final de la réaction est un liquide homogène faiblement coloré en jaune. On décompose par la glace et l'acide chlorhydrique, jusqu'à dissolution de la magnésie; après extraction à l'éther des eaux d'hydrolyse, lavage au moyen d'une solution de CO_2Na_2 , on sèche sur SO_2Na_2 , on distille l'éther, puis le butyrate d'éthyle au bain-marie sous 70 mm. Enfin, après 2 tours de fractionnements, on isole les portions: 1° $70^\circ-80^\circ$ sous 16 mm: 9 g; 2° $80^\circ-105^\circ$ sous 16 mm: 6.5 g; 3° $106^\circ-109^\circ$ sous 14 mm: 39,5 g de butyrylbutyrate d'éthyle; 4° $120^\circ-180^\circ$ sous 16 mm: 3.2 g.

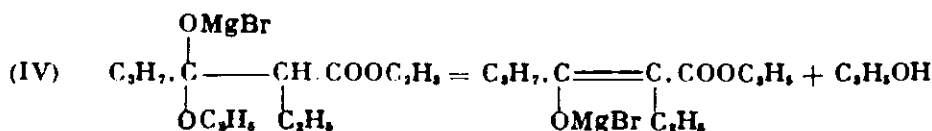
La première fraction est formée d'ester α -bromé initial qui n'a pas réagi malgré l'excès important de magnésium utilisé. Le produit supérieur, obtenu dans plusieurs opérations, fournit par rectification, une petite quantité d'un liquide bouillant assez mal entre 178° et 188° sous 15 mm, ne contenant pas de brome et qu'un essai d'hydrolyse n'a pas permis d'identifier.

Le résultat de cette opération, si différent de ce qu'on obtient en présence d'éther anhydre, rend très probable l'intervention de la fonction éther-sel du butyrate d'éthyle. Pourtant, si on calcule le rendement en éther α -butyrylbutyrique qui serait formé à partir d'une seule molécule d'ester α -bromé, il est seulement de 43 0/0; à cause de la faible quantité de produits accessoires on est conduit à penser que la moitié du complexe magnésien II, formé initialement, est détruit au cours de la condensation.

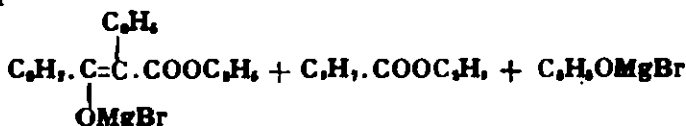
La première phase de la réaction est alors représentée par le schéma III:



Ce dernier complexe perd une molécule d'alcool et donne le sel bromomagnésien de la forme énolique de l' α -butyrylbutyrate d'éthyle (IV):



tandis que l'alcool ainsi libéré décompose immédiatement une quantité équimoléculaire du complexe II. On a finalement l'équation globale (V):



La quantité de butyrate d'éthyle mise en œuvre doit donc se retrouver inchangée à la fin de la condensation; pratiquement, les pertes sont inférieures à 10 0/0; l'ester α -butyrylbutyrique, formé d'après le schéma V à partir de 2 molécules d' α -bromobutyrate d'éthyle, est obtenu avec un rendement de 86 0/0.

Cependant l'ester α -butyrylbutyrique ainsi préparé, quoique qu'il bouille bien et qu'il donne des résultats satisfaisants à l'analyse (C 0/0 : 64,76; H 0/0 : 10,15; théorie 64,51 et 9,67) n'est pas absolument pur. Par hydrolyse potassique, dans les conditions indiquées par Zeltner, il fournit de la butyrone avec un rendement de 65 à 70 0/0; on isole en outre environ 10 0/0 d'un produit acide, incristallisable, qui bout bien entre 155° et 160° sous 15 mm; l'analyse correspond à la formule :



qui a été vérifiée par synthèse (voir plus loin).

Titrage ; Subst. 0,2686, HONa 0,1 N : 16,7; P.M. 160,7, calculé : 160. Combustion : S. 0,2486, CO₂ : 0,5489, H₂O : 0,2227 C : 60,2; H : 10,02; théorie pour C₈H₁₄O₃ : C : 60,0, H : 10,0.

L'ester α -butyrylbutyrique formé dans la condensation magnésienne est donc partiellement réduit au cours de la réaction, en ester α -éthyl β -hydroxy caproïque; ces deux corps sont inséparables par distillation. Il est possible que cette réduction soit due à la présence de quantités importantes d'éthylate bromomagnésien dont on connaît les propriétés réductrices vis-à-vis des groupes carbonyles, mais nous n'avons pu en éclaircir le mécanisme qui paraît devoir être assez compliqué. Nous avons cherché si le remplacement dans la condensation magnésienne des esters éthyliques par des esters méthyliques modifierait le processus de réduction et nous avons fait alors les observations qui suivent :

a) L' α -butyrylbutyrate de méthyle (Eb : 101°-104° sous 20 mm, n (20°) : 1,429) qui s'obtient avec un rendement de 75 0/0, est nettement plus pur que l'ester éthylique; il donne la 4-éthyl 3-propyl pyrazolone-5 (F. 163° (5), avec un rendement de 88 0/0 (75 0/0 pour l'ester éthylique); en outre, dans les produits acides d'hydrolyse potassique, obtenus en quantité plus faible qu'avec l'ester éthylique, il ne nous a pas été possible d'identifier l'acide β -hydroxylé de formule VI, pourtant très facile à caractériser par son anilide (voir plus loin).

b) La condensation magnésienne, aussi bien avec les esters éthyliques qu'avec les esters méthyliques, est accompagnée d'un vif dégagement gazeux. En faisant barboter ce gaz dans du brome, nous avons isolé, dans les 2 cas, une petite quantité d'un composé dibromé dont les propriétés (Pt d'éb. 155°-160°, action de la potasse alcoolique) et le pourcentage de brome (74,24 0/0) répondent au dibromobutane-2.3 (Eb : 158°, Brome 0/0 : 74,04). Il y a donc, au cours de la condensation magnésienne, dégagement de butylène dont on ne peut expliquer la formation que par la réduction du groupe carboxéthyle de l'ester butyrique.

Nous n'avons trouvé, dans les acides d'hydrolyse potassique de l' α -butyrylbutyrate d'éthyle, aucune trace d'acide $\alpha\alpha'$ -diéthylsuccinique qui correspondrait à l'enlèvement, par le magnésium, du brome de deux molécules d'ester α -bromé; par contre le même ester β -cétonique préparé par la méthode de Zeltner, c'est-à-dire en milieu éther anhydre, nous a fourni par hydrolyse 2 produits acides cristallisés, isolés en très petite quantité. L'un d'eux fond à 128°-129°, l'autre à 205°; tous deux donnent, au titrage acidimétrique, des nombres très voisins de ce que donneraient des acides $\alpha\alpha'$ -diéthylsucciniques. Les points de fusion donnés dans la littérature pour les 2 formes stéréoisomères de cet acide sont 129° et 192°. Il semble donc que l'ester α -butyrylbutyrique préparé dans l'éther anhydre contienne une petite quantité d'ester $\alpha\alpha'$ -diéthylsuccinique.

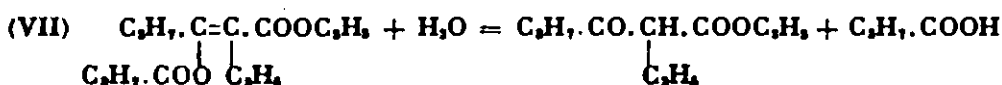
Préparation de l'ester α -butyrylbutyrique pur. — Après une condensation magnésienne comme celle qui a été décrite plus haut (sur 144 g de bromobutyrate d'éthyle, 22,5 g de magnésium, 400 g de butyrate d'éthyle absolu), on introduit dans le mélange réactionnel un excès (soit 120 g) de chlorure de butyryle. Après repos de quelques heures on reprend par l'eau, puis par une solution de CO₂Na₂ à 15 0/0. On constate ainsi que les produits de la condensation magnésienne ont fixé 1,2 molécule de chlorure de butyryle (soit 95 g). Par rectifications on sépare les fractions :

(I) 95°-120° sous 20 mm : 13,8 g; (II) 120°-148° sous 20 mm : 4,1 g; (III) 148°-159° sous 19 mm : 65,5 g; (IV) 154°-165° sous 19 mm : 5,5 g.

La première fraction est un mélange d' α -butyrylbutyrate d'éthyle et d'ester α -éthyl β -hydroxycaproïque, mélange de composition analogue à celui qu'on obtient dans la condensation magnésienne faite en l'absence de chlorure de butyryle; il est vraisemblable que l'ester β -cétonique provient de l'action du chlorure de butyryle sur une certaine quantité du complexe II subsistant dans le mélange après la condensation magnésienne.

Le produit principal, rectifié, bout entre 152° et 161° sous 19 mm; il n'est pas homogène, comme le montre l'hydratation sulfurique, mais l'analyse donne des nombres très voisins de ceux d'un dibutyrylbutyrate d'éthyle dont la formule probable est indiquée dans le schéma VII (Combustion S. 0,3550, CO₂ 0,8477, H₂O 0,3060; trouvé C 0/0 : 65,15, H : 9,38; calculé pour C₁₄H₂₂O₄ : 65,6 et 9,38.

Hydrolyse sulfurique. — Ce composé dibutyrylé est traité par 1 fois et demi son poids de SO₃H₂ concentré qu'on lui ajoute goutte à goutte, en agitant vivement et en refroidissant entre — 5° et — 10°; le mélange homogène, qui contient vraisemblablement un composé sulfoné intermédiaire, est versé immédiatement sur la glace pilée : il y a coupure en ester α -butyrylbutyrique et en acide butyrique suivant le schéma :



Les produits de la réaction sont isolés par épuisement à l'éther et l'acide butyrique éliminé par lavage avec une solution de CO₂Na₂. L'ester α -butyrylbutyrique est séparé très aisément par rectification d'une petite quantité de butyrone, qui provient de son dédoublement partiel, et d'un liquide accessoire qui bout à 142°-144° sous 17 mm.

L'ester- α -butyrylbutyrique ainsi obtenu est très pur; il bout à 105°-107° sous 15 mm, à 214°-218° sous pression ordinaire.

Analyse. — S. 0,1688; CO₂ : 0,4050; H₂O : 0,1445; C : 64,92; H : 9,61; théorie : 64,51 et 9,67.

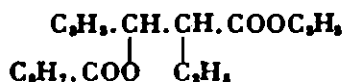
Il donne la 4-éthyl 3-propylpyrazolone-5 avec un rendement théorique; mis en contact à froid avec le chlorhydrate de semicarbazide (2 mol.) et la soude (1 mol.), en solution hydroalcoolique (6), il fournit la 4-éthyl 3-propyl pyrazolone-5-carbonamide-1, aiguilles feutrées F. 145° (acétone).

Analyse. — S. 0,1170, Vol. N 21,5 à 14°; N : 21,56; théorie pour C₈H₁₀O₂N₂ : 21,32.

Etude du produit supérieur (142°-144° sous 17 mm).

Analyse. — Subst. 0,1910, CO₂ : 0,4504; H₂O : 0,1730; C : 64,33; H : 10,13; théorie pour C₁₄H₂₂O₄ : C : 65,09, H : 10,15.

Ce corps correspond à l'estérification par le chlorure de butyryle du éthyl-1 hydroxy-2 hexanoate d'éthyle, formé en petite quantité lors de la condensation magnésienne; il répond à la formule :



Il est, en effet, hydrolysé en acide butyrique et en un produit acide épais, bouillant à 160°-165° sous 18 mm, tout à fait analogue à celui qui a été décrit plus haut. Ces 2 échantillons fournissent des dérivés identiques, correspondant à l'acide-alcool de formule VI :

1° Un sel d'aniline F. 73°-74°; Dosage N; S. 0,2942, Vol. 13,8 à 18° et 734,5 mm N 0/0 : 5,38; Combustion S. 0,1657, CO₂ 0,4062, H₂O 0,1336; C 0/0 66,88, H 0/0 9,02; Théorie pour C₁₄H₂₂O₂N : N 0/0 5,53; C 0/0 66,40; H 0/0 9,09.

2° Un anilide F. 158°. Combustion S. 0,1558; H₂O : 0,1244; CO₂ : 0,4100; H 0/0 8,93, C 0/0 71,79; théorie pour C₁₄H₂₁O₂N : C : 71,49, H : 8,93.

Synthèse de l'acide-alcool. — La synthèse de cet acide β -hydroxylé, qui n'était pas connu, a été faite par la méthode de Reformatsky c'est-à-dire en condensant le bromobutyrate d'éthyle avec le butanal et le zinc en milieu benzénique. On obtient l'éthyl-2 hydroxy-3 hexanoate d'éthyle Eb : 114°-116° sous 16 mm, avec un rendement de 50 0/0 environ.

Par saponification potassique à froid, on aboutit à l'éthyl-2 hydroxy-3 hexanoïque, Eb : 162°-163° sous 15 mm, qui donne avec l'aniline les mêmes dérivés (sel d'aniline et anilide) que l'acide-alcool isolé des condensations magnésiennes.

L'identification des divers échantillons d'acide-alcool sous forme de sel d'aniline,

qui se prend en masse par simple contact à froid de l'acide-alcool avec l'aniline, est particulièrement facile; il faut remarquer également la stabilité à la chaleur de l'éthyl-2 hydroxy-3 hexanolque duquel on aurait pu attendre une déshydratation facile lors de la distillation.

En résumé. — La condensation de l'ester α -bromobutyrique avec le magnésium, dans le butyrate d'éthyle absolu, conduit à l'ester α -butyrylbutyrique avec un rendement voisin de la théorie, calculé d'après les schémas I ou V, très supérieur à celui que donne le mode opératoire de Zeltner; il est très probable que la fonction éther-sel du solvant intervienne dans la condensation. Cet ester β -cétonique est mélangé de 12 à 15 0/0 d'ester β -hydroxylé qui provient de la réduction du groupe carbonyle; la pureté de l'ester β -cétonique ainsi préparé suffit lorsque cet ester doit être employé comme matière première pour préparer un dérivé solide. L'ester α -butyrylbutyrique parfaitement pur s'obtient en passant par le dérivé dibutyrylé, mais avec un rendement affaibli. Enfin la condensation faite avec des esters méthyliques donne, avec un bon rendement, l' α -butyrylbutyrate de méthyle qui paraît exempt de produits de réduction.

(1) ZELTNER, *Ber.*, 1908, 41, 589. — (2) HANN et LAPWORTH, *Chem. Zentr.*, 1903, II, 344. — (3) SOMMELET et HAMEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1921 (4), 89, 545. — (4) MEYER, *Lieb. Ann.*, 1906, 347, 71. — (5) LOQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 (3), 81, 593. — (6) Cf. A. DAMEILLIERS, Thèse de Doctorat, Paris, 1939, p. 22 et 23.

N° 26. — Préparation d'acétals mixtes; par René ALQUIER (5.12.42).

On peut préparer les acétals mixtes comprenant deux radicaux alcooliques différents par action d'un alcool sur un acétal dont les radicaux alcooliques sont plus légers que ceux de l'alcool. On opère en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'un excès d'acétal.

Delépine a montré (1) qu'il est possible de préparer des acétals en traitant un acétal d'alcool à bas poids moléculaire par un alcool de poids moléculaire plus élevé, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. Cet auteur signale qu'on obtient souvent le mélange des trois acétals possibles et des deux alcools.

En employant des proportions convenables de réactifs, on a pu préparer soit presque exclusivement l'acétal de l'alcool plus lourd, avec un excès d'alcool lourd soit l'acétal mixte, avec un excès d'acétal léger.

Les acétals mixtes paraissent être des corps peu connus. Les formais mixtes sont en effet facilement accessibles par action de l'éther oxyde $R-O-CH_2-Cl$ sur les alcoolates $R'O Na$ (voir en particulier Sabetay et Schving (2)). Par contre, les acétals asymétriques ne se préparent pas aussi facilement. Wurtz (3) les obtient par oxydation du mélange des deux alcools, Bachmann (4) par acétalisation du mélange des deux alcools et Delépine ne les mentionne que comme produits intermédiaires de la préparation des acétals symétriques.

La méthode exposée ici paraît être générale et permet de préparer avec de bons rendements un grand nombre d'acétals mixtes. On a préparé des acétals de l'aldéhyde éthylique, de l'aldéhyde heptylique et de l'acétone, avec les radicaux alcooliques : méthyl, éthyl, isoamyl, diméthyl-octyl, rhodiny, cyclohexanyle, terpinéyle, menthyl, benzyl, phényléthyl, anisyl, cinnamyl, santalyle.

Le mode opératoire le plus généralement applicable est en principe le suivant :

Pour préparer l'acétal $R_1-CH<\begin{smallmatrix} O.R \\ O.R \end{smallmatrix}$, où le poids moléculaire de R' est supérieur à celui de R , on mélange 5 molécules d'acétal $R_1-CH<\begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$ avec une molécule d'alcool $R'OH$ et une goutte d'acide chlorhydrique concentré. On porte à l'ébullition. Suivant la facilité de la réaction on arrête celle-ci dès son début ou on la prolonge pendant quelques minutes. On neutralise l'acide par du bicarbonate de sodium, on filtre et on distille d'abord l'excès d'acétal et l'alcool $R'OH$ qui a pris naissance dans la réaction. Puis on distille, éventuellement sous vide, l'acétal mixte formé. En queue de distillation on trouve l'acétal symétrique $R_1-CH<\begin{smallmatrix} OR' \\ OR' \end{smallmatrix}$, en général en petite quantité.

Lorsque $R'OH$ est un alcool tertiaire la réaction est difficile, il faut prolonger l'ébullition, et les rendements sont beaucoup moins bons.

La constitution des acétals mixtes obtenue est prouvée :

1° Par hydrolyse en milieu aqueux acide : il y a décomposition en aldéhyde R_1CHO et alcools $R'OH$ et ROH .

2° Par traitement de $R_1-CH<\begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$ par un excès de $R'OH$ en présence d'une trace d'acide on obtient l'acétal $R_1-CH<\begin{smallmatrix} OR' \\ OR' \end{smallmatrix}$ et l'alcool ROH .

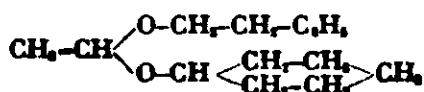
3° Dans certains cas on peut préparer l'acétal $R_1-CH \begin{smallmatrix} OR' \\ OR \end{smallmatrix}$ par deux voies différentes à partir de $R_1-CH \begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$ en passant soit par $R_1-CH \begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$, soit par $R-CH \begin{smallmatrix} OR' \\ OR \end{smallmatrix}$. Les produits finalement obtenus sont identiques.

Remarquons que les acétals mixtes $R_1-CH \begin{smallmatrix} OR \\ OR \end{smallmatrix}$ possèdent un carbone asymétrique et que leur dédoublement en produits optiquement actifs serait en principe possible.

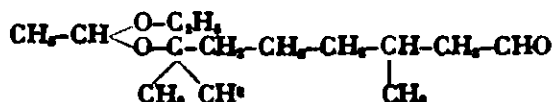
Les acétals mixtes sont en général des produits odorants. Ceux de la forme $CH_3-CH \begin{smallmatrix} O-C_2H_5 \\ O-R \end{smallmatrix}$ ont une odeur qui rappelle celle de l'acétate $CH_3-CO-O-R$. Quand le radical aldéhydique devient plus lourd c'est lui qui influe sur l'odeur : $CH_3-(CH_2)_n-CH \begin{smallmatrix} O-CH_3 \\ O-CH_2-CH_2-C_2H_5 \end{smallmatrix}$ possède une odeur rosée, mais avec une note grasse dominante. Dans certains cas, l'odeur diffère peu de celle de l'alcool; c'est le cas, par exemple, des acétals rhodinyne et éthyle ou santalyne et éthyle.

Deux cas intéressants sont à signaler :

Celui de l'acétal phényléthyl, cyclohexanyl :



qui se forme d'ailleurs difficilement possède une odeur musquée rappelant celle des lactones macrocycliques, avec en plus une note rosée; et celui de l'acétal éthylehydroxycitronnellal :



qui possède une odeur tenace de zeste de citron.

On a préparé les produits suivants :

Ethylidène méthoxyle et phényléthoxyle	Eb.: 84°-86°. Rendement 70 0/0.
Ethylidène éthoxyle et diméthyléthoxyle	Eb.: 105°-107°. Rendement 65 0/0.
Ethylidène éthoxyle et rhodinoxyle	Eb.: 104°
Ethylidène éthoxyle et terpinéoxyle	Eb.: 84°-87°. Rendement 20 0/0.
Ethylidène éthoxyle et benzoxyle	Eb.: 90°. Rendement 50 0/0.
Ethylidène éthoxyle et phényléthoxyle	Eb.: 94°-96°. Rendement 87 0/0.
Ethylidène éthoxyle et anisoxyle	Eb.: 116°-120°. Rendement 75 0/0.
Ethylidène éthoxyle et cinnamoxyle	Eb.: 128°. Rendement 55 0/0.
Ethylidène éthoxyle et santaloxyle	Eb.: 140°-145°.
Ethylidène éthoxyle et hydroxycitronnellaloxyle	Eb.: 129°-130°. Rendement 40 0/0.
Ethylidène isoamoxyle et phényléthoxyle	Eb.: 125°-130°. Rendement 85 0/0.
Ethylidène phényléthoxyle et cyclohexanoxyne	Eb.: 140°-145°. Rendement 30 0/0.
Heptilidène méthoxyle et phényléthoxyle	Eb.: 138°-140°. Rendement 45 0/0.
Isopropylidène éthoxyle et phényléthoxyle	Eb.: 105°-106°. Rendement 50 0/0.

(1) DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 1901, 3, XXV, 574-586. — (2) SABETAY et SCHVINO, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 4 XLIII, 1341. — (3) WURTZ, *Ann. Ch. et Phys.*, XLVIII, p. 373. — (4) BACHMANN, *Ann. der Chem.*, 213, p. 46.

Travail effectué à Guerlabo
Laboratoires de recherches de la Maison Guerlain.

N° 27. — Condensation du cyclohexanol avec des dérivés benzéniques halogénés en présence d'acide sulfurique; par Roger PAJEAU (4.12.42).

La condensation d'un alcool et d'un carbure aromatique en présence d'acide sulfurique constitue une synthèse plus avantageuse que celle de Friedel et Crafts : la transformation intermédiaire de l'alcool en éther halogéné est ainsi évitée. Réalisée par E. Noelting (1), en 1892, cette méthode a été appliquée par A. Verley (2) E. Bœdtker (3), H. Meyer et K. Bernhauer (4), A. Kirmann (5), G. Desseigne (6).

Nous nous sommes proposé d'étudier la condensation du cyclohexanol avec des dérivés benzéniques halogénés.

Après différents essais, le mode opératoire suivant a été adopté : le cyclohexanol (0,5 mol.) était introduit goutte à goutte, en une demi-heure, dans un mélange agité mécaniquement de dérivé halogéné (1 mol.) et d'acide sulfurique de densité 1,82 (200 g) (parfois additionné de 20 g d'oléum à 60 0/0). Après entraînement

à la vapeur d'eau, le liquide obtenu était traité par du carbonate de sodium sec, puis distillé à la pression ordinaire (pour récupérer l'excès de dérivé halogéné), ensuite, sous pression réduite.

Chlorobenzène. — Dans ces conditions, avec le chlorobenzène, on a recueilli, de 140° à 142° sous 15 mm, 34 g d'un liquide qui présente les constantes suivantes : $E_{100} = 242^\circ$; $E_{b11} = 141^\circ$; $d_{16}^{16} = 1,071$; $n_D^{22} = 1,5398$

Sa composition est celle d'un chlorocyclohexylbenzène.

Analyse: $C_{11}H_{11}Cl$ Calc. C 74,03 H 7,71 Cl 18,25 M.M. 194,5
Tr. 73,67 7,91 18,45 182

Pour déterminer la position du radical cyclohexyle, ce liquide a été chauffé avec de l'acide nitrique de densité 1,2 maintenu à l'ébullition durant 40 heures. Après purification, on a obtenu un acide fondant à 243°.

Dosage du chlore: $C_7H_9O_2Cl$ Calc. Cl 22,68 Tr. 22,48

C'est l'acide parachlorobenzolique.

Par conséquent, la condensation du chlorobenzène avec le cyclohexanol a fourni le parachlorocyclohexylbenzène. Ce résultat a été confirmé par la spectrographie Raman, ainsi que nous l'indiquons plus loin. H. A. Mayes et E. E. Turner (7) ont préparé ce dérivé en faisant agir le chlorure de cyclohexyle sur le chlorobenzène en présence de chlorure d'aluminium et R. Truffault (8), en condensant le cyclohexène et le chlorobenzène au moyen d'acide sulfurique. Nous l'avons obtenu en utilisant le chlorure d'aluminium, comme catalyseur, avec ces deux mêmes corps (9). Depuis, nous avons eu connaissance d'un brevet américain de L. F. Martin et G. H. Coleman (10) dans lequel sont étudiés les facteurs qui influent sur le rendement de ce procédé.

Bromobenzène. — Le catalyseur comprenait 200 g d'acide sulfurique de densité 1,82 additionné de 20 g d'oléum à 60 0/0. On a obtenu 30 g d'un liquide qui distille de 154° à 156° sous 16 mm.

$d_{16}^{16} = 1,284$ $n_D^{16} = 1,5618$

Analyse: $C_{11}H_{11}Br$ Calc. C 60,25 H 6,28 Br 33,47 M.M. 239
Tr. 60,21 6,88 82,92 233

Une oxydation nitrique effectuée dans les conditions précédentes l'a transformé en acide parabromobenzolique F = 250°.

Dosage du brome: $C_7H_9O_2Br$ Calc. Br 39,80 Tr. 39,28

Le liquide fourni par l'alcoylation du bromobenzène est donc le parabromocyclohexylbenzène. Il a été préparé par H. A. Mayes et E. E. Turner (7), par R. Truffault (8) suivant des procédés analogues à ceux qui ont été indiqués dans le cas du chlorobenzène et par D. Bodroux et R. Thomassin (11) qui ont effectué la bromuration du cyclohexylbenzène en présence d'iode. Nous l'avons obtenu en condensant au moyen du chlorure d'aluminium, le bromobenzène et le cyclohexène (9).

Iodobenzène. — Le rendement en paraiodocyclohexylbenzène est faible; il paraît amélioré par l'addition de 20 g d'oléum à 60 0/0. Dans ce cas, la rectification a donné, de 178° à 180°, sous 16 mm, 10 g de paraiodocyclohexylbenzène. H. A. Mayes et E. E. Turner (7) l'ont obtenu en traitant par l'iodure de potassium le résultat de la diazotation du paraminocyclohexylbenzène.

Analyse: $C_{11}H_{11}I$ Calc. C 50,35 H 5,24 I 44,41 M.M. 286
Tr. 50,77 5,48 43,83 271

L'acide chromique en milieu acétique le transforme en acide paraiodobenzolique F = 265°.

Dosage de l'iode: $C_7H_9O_2I$ Calc. I 51,21 Tr. 50,58

Orthochlorotoluène. — La condensation de l'orthochlorotoluène et du cyclohexanol a fourni un liquide ayant les constantes suivantes :

$E_{b11} = 150^\circ$ $d_{16}^{16} = 1,058$ $n_D^{22} = 1,5408$ Rendement: 28 g

Analyse: $C_{11}H_{11}Cl$ Calc. C 74,82 H 8,15 Cl 17,03 M.M. 208,5
74,38 8,34 16,80 193

C'est un chlorométhylcyclohexylbenzène.

L'oxydation par l'acide nitrique de densité 1,2 donne, après 48 heures de réaction, un mélange d'acides. Par contre, l'acide chromique en solution acétique permet d'obtenir en une heure un acide presque pur, cristallisant dans l'alcool, mais, très peu soluble dans le benzène, l'acide acétique.

Analyse: $C_8H_9O_2Cl$ Calc. C 56,30 H 4,11 Cl 20,82 M.M. 170,5
Tr. 55,92 3,99 20,93 173

Ainsi l'acide chromique a oxydé seulement le noyau cyclohexanique. Le point de fusion étant 209° nous en avons conclu qu'il s'agit de l'acide chloro-4 méthyl-3

benzolque. Par conséquent, le dérivé chloré fourni par l'orthochlorotoluène est le chloro-4 méthyl-3 cyclohexyl-1 benzène.

Parachlorotoluène. — Avec ce dérivé le liquide obtenu distille à 149° sous 14 mm.

$$d_m = 1,054 \quad n_D^{20} = 1,5406$$

Rendement: 27 g.

Analyse: $C_{11}H_{11}Cl$	Calc.	C 74,82	H 8,15	Cl 17,03	M.M. 208,5
	Tr.	74,40	8,19	16,72	194

Ce chlorométhylcyclohexylbenzène n'est pas oxydé par l'acide nitrique étendu ou concentré, contrairement à ce qui a lieu avec son isomère. L'acide chromique en solution acétique le transforme en un acide qui est très peu soluble dans le benzène, le chlorure d'éthylène, l'acide acétique et qui fond à 206°.

Analyse: $C_{11}H_{11}O_2Cl$	Calc.	C 65,41	H 6,29	Cl 14,88	M.M. 238,5
	Tr.	65,60	6,09	14,98	240

L'oxydation a porté cette fois sur le radical méthyle: le noyau cyclohexanique qui a été protégé vraisemblablement par l'halogène doit donc être placé en position ortho par rapport à ce dernier. Nous en avons déduit que ce corps est l'acide chloro-4 cyclohexyl-3 benzolque: par suite, dans la condensation du cyclohexanol avec le parachlorotoluène, il s'est formé le chloro-4 méthyl-1 cyclohexyl-3 benzène.

Spectres Raman. — Le spectrographe utilisé ouvert à $f/8$ avait une dispersion variant de 15 Å par mm vers 4000 Å à 37 Å par mm vers 5500 Å. Chacun des spectres a été obtenu au moyen de deux excitations séparées 4046 Å ou raie k du mercure (avec une solution d'iode et d'aldéhyde salicylique dans du tétrachlorure de carbone) et 4358 Å ou raie e (avec une solution aqueuse de nitrite de sodium et d'éosine). Les fréquences suivantes exprimées en cm^{-1} sont suivies des lettres de l'excitation qui les a fournies; le chiffre entre parenthèses indique l'intensité.

Parachlorocyclohexylbenzène. — 176 (e) (4), 243 (e) (2), 252 (e, k) (2), 306 (e) (1), 423 (e, k) (3), 635 (e, k) (1), 699 (e, k) (2), 776 (e, k) (5), 833 (e, k) (2), 869 (e, k) (1), 1002 (e, k) (3), 1032 (e, k) (4), 1052 (e, k) (2), 1090 (e, k) (5), 1161 (e, k) (1), 1178 (e, k) (1), 1201 (e, k) (4), 1233 (e, k) (1), 1266 (e, k) (1), 1282 (e, k) (1), 1301 (e, k) (2), 1332 (e, k) (1), 1350 (e, k) (1), 1446 (e, k) (6), 1573 (e, k) (1), 1596 (e, k) (7), 2855 (k) (9), 2897 (k) (5), 2933 $\pm$ 15 (k) (9), 3071 (k) (9).

Parabromocyclohexylbenzène. — 165 (e) (4), 185 (e) (2), 205 (e) (3), 239 (e) (2), 288 (e) (2), 316 (e) (1), 338 (e, k) (5), 380 (e) (1), 524 (e) (1), 632 (e, k) (3), 668 (e, k) (3), 715 (e) (1), 775 (e, k) (7), 829 (e, k) (3), 863 (e) (2), 897 (e) (2), 1002 (e, k) (4), 1026 (e, k) (5), 1049 (e, k) (6), 1079 (e, k) (8), 1138 (e, k) (2), 1166 (e, k) (5), 1181 (e, k) (3), 1204 (e, k) (7), 1236 (e, k) (1), 1267 (e, k) (5), 1279 (k) (2), 1301 (e, k) (7), 1331 (e, k) (2), 1345 (e, k) (1), 1445 (e, k) (7), 1566 (e, k) (1), 1593 (e, k) (9), 2855 (k) (9), 2934 $\pm$ 10 (k) (9), 3066 (k) (9).

Paraiodocyclohexylbenzène. — 151 (e) (4), 176 (e) (4), 225 (e, k) (6), 274 (e) (2), 312 (e) (4), 473 (e) (1), 623 (e, k) (2), 657 (e, k) (4), 752 (e) (1), 774 (e, k) (6), 830 (e, k) (3), 870 (e, k) (1), 897 (e, k) (3), 998 (e, k) (5), 1011 (e, k) (3), 1030 (e, k) (4), 1050 (e, k) (7), 1073 (e, k) (2), 1139 (e) (2), 1184 (e, k) (2), 1200 (e, k) (6), 1231 (e, k) (2), 1267 (e, k) (4), 1301 (e, k) (4), 1321 (e, k) (1), 1345 (e, k) (1), 1443 (e, k) (8), 1563 (e, k) (2), 1588 (e, k) (7), 2802 (k) (3), 2851 (k) (5), 2932 $\pm$ 10 (k) (5), 3057 (k) (5).

Chloro-4 méthyl-3 cyclohexyl-1 benzène. — 168 (e, k) (4), 236 (e, k) (4), 363 (e) (2), 441 (e) (2), 563 (e) (3), 678 (e, k) (2), 741 (e, k) (1), 754 (e, k) (2), 804 (e, k) (6), 843 (e) (2), 886 (e) (1), 936 (e) (2), 1028 (e, k) (4), 1049 (e, k) (7), 1080 (e, k) (5), 1128 (e, k) (2), 1201 (k) (2), 1216 (e, k) (3), 1237 (e, k) (2), 1266 (e, k) (3), 1301 (e, k) (4), 1327 (e, k) (2), 1354 (e, k) (2), 1380 (e, k) (4), 1443 (e, k) (8), 1580 (e, k) (1), 1598 (e, k) (5), 1608 (e, k) (2), 2850 (k) (8), 2890 (k) (4), 2931 $\pm$ 15 (k) (9), 3060 $\pm$ 15 (k) (5).

Chloro-4 méthyl-1 cyclohexyl-3 benzène. — 108 $\pm$ 10 (e, k) (9), 193 (e) (1), 215 (e) (1), 277 (e, k) (2), 313 (e, k) (2), 331 (e, k) (3), 382 (e, k) (6), 413 (e, k) (1), 439 (e) (1), 497 (e), (2), 622 (e, k) (2), 645 (e, k) (2), 745 (e, k) (4), 766 (e, k) (2), 785 (e, k) (1), 805 (e, k) (3), 847 (e, k) (3), 933 (e, k) (3), 1030 (e, k) (2), 1049 (e, k) (4), 1079 (e, k) (4), 1092 (e, k) (4), 1121 (e, k) (2), 1148 (e, k) (3), 1222 (e, k) (2), 1238 (e, k) (2), 1264 (e, k) (2), 1286 (e, k) (2), 1299 (e, k) (3), 1327 (e, k) (1), 1382 (e, k) (3), 1444 (e, k) (5), 1577 (e, k) (1), 1599 (e, k) (6), 2817 (k) (2), 2852 (k) (8), 2890 (k) (3), 2931 $\pm$ 15 (k) (9), 3050 $\pm$ 15 (k) (5).

Nous avons recherché si, dans la condensation du chlorobenzène avec le cyclohexanol, il ne se forme pas, en outre, des isomères du parachlorocyclohexylbenzène. Déjà, la comparaison du spectre de ce corps avec celui du cyclohexylbenzène permettait de supposer qu'il ne s'agissait pas d'un mélange. En outre, nous avons préparé, pour en étudier le spectre, du parachlorocyclohexylbenzène par un procédé fournissant un produit exempt d'isomères. Du cyclohexylbenzène résultant de l'action du cyclohexène sur du benzène en présence de chlorure d'aluminium (D. Bodroux) (12) a été nitré en milieu acétique, suivant les indications de H. A. Mayes et E. E. Turner (7). Séparé du dérivé ortho (qui est liquide) puis purifié, le paranitrocyclohexylbenzène obtenu fut réduit au moyen d'acide chlorhydrique et de zinc. Après diazotation et application de la méthode de Gattermann, le chlorhydrate d'amine a fourni (avec un faible rendement) du parachlorocyclohexylbenzène. Le spectre Raman de ce produit est identique à celui du parachlorocyclohexylbenzène préparé suivant le procédé qui fait l'objet de ce travail: il ne se forme donc pas d'isomères décelables par l'effet Raman.

La synthèse de ces dérivés halogénés cyclohexylbenzéniques (sauf celle du

paraïodocyclohexylbenzène) a été aussi effectuée en faisant agir le cyclohexène en présence de chlorure d'aluminium : les corps obtenus sont les mêmes dans les deux cas, ainsi que le montre notamment la comparaison de leurs spectres Raman.

Conclusion. — Pour substituer un radical cyclohexyle dans un noyau benzénique halogéné, il n'est pas nécessaire de préparer un dérivé halogéné du cyclohexanol ou le cyclohexène; il suffit d'utiliser le cyclohexanol en présence d'acide sulfurique. Le rendement par rapport à l'alcool est parfois un peu plus faible, mais on fait l'économie d'une préparation et le catalyseur est peu coûteux.

(1) E. NOELTINO, *Ber.*, 1892, 25, 791. — (2) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1898, 19, 67. — (3) E. Bœdtker, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 81, 968. — (4) H. MEYER et K. BERNHAUER, *Monatsh.*, 1929, 53-54, 721. — (5) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1982, 51, 451 et 1934, 1, 482. — (6) G. DESSEIGNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 617. — (7) H. A. MAYES et E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, London, 1929, p. 500. — (8) R. TRUFFAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 726. — (9) R. PAJEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, 818, 655. — (10) L. F. MARTIN and G. H. COLEMAN, *A. P.* 1.969.984, 31 mai 1932, 14 août 1934. — (11) D. BODROUX et R. THOMASSIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 8, 1411. — (12) D. BODROUX, *Ann. Chim.*, 1929 [10], 11, 511.

Laboratoire de Chimie minérale.
Faculté des Sciences de Poitiers.

N° 28. — Note de laboratoire. — Dosage du cuivre dans les aciers au moyen de la salicylaldoxime, par M. JEAN (21.7.42).

On décrit deux modes opératoires mis au point de vue du dosage rapide et précis du cuivre dans les aciers. Le cas d'aciers spéciaux renfermant des éléments d'alliages variés a été spécialement envisagé.

Généralités. — La salicylaldoxime, proposée par Ephraïm (1) (2) comme agent de précipitation quantitative du cuivre, sépare ce métal d'une manière spécifique sur la forme du complexe $(C_6H_5-(CHNOH)O)_2Cu$, en milieu rendu faiblement acide au moyen de l'acide acétique.

Le cobalt et principalement le nickel sont cependant susceptibles d'être précipités par le réactif, mais le milieu doit être neutre ou très légèrement alcalin (pH 7 à 8) (3). Certains auteurs (4) indiquent cependant que, si l'échantillon contient du nickel, il est préférable de ne pas employer le procédé à la salicylaldoxime.

La séparation du cuivre par la salicylaldoxime, et l'action de ce réactif vis-à-vis des différents éléments, se trouve envisagée dans différentes publications (3) (5) (6) (7) (8) (9) (10). Le plomb précipité sous la forme $C_6H_5O_2NPb$, mais à pH égal ou supérieur à 8,9 (11). Le bismuth (12) se sépare à pH 3,4 à 7 avec optimum à pH 6,8; la précipitation peut aussi pratiquement se faire en milieu ammoniacal à pH 9 ou 10 sous la forme hypothétique et non stœchiométrique $C_6H_5O_2NBiOH$. Le zinc précipité à pH variant de 6,2 à 8, sous la forme $(C_6H_5O_2N)_2Zn$; le précipité se redissout pour des pH supérieurs; le cadmium donne aussi le précipité $(C_6H_5O_2N)_2Cd$, difficile à filtrer. L'acide vanadique (10) (12) produit, en milieu faiblement sulfurique (0,02 à 2 N), un précipité noir, de constitution hypothétique $C_{12}H_{14}N_2O_{10}V_2$; la précipitation étant toutefois toujours incomplète. Enfin, le palladium (14) et divers autres métaux peuvent encore être séparés par la salicylaldoxime à des pH variables.

Il résulte de ces brèves données bibliographiques qu'en milieu faiblement acétique, le cuivre est pratiquement le seul métal précipitable par la salicylaldoxime.

Modes opératoires. — On décrit ci-dessous deux modes opératoires. Le premier réalise l'attaque par l'acide nitrique ou par l'eau régale; la peroxydation par le chlorate en milieu nitrique suit immédiatement. Le second utilise, comme agent d'attaque et d'oxydation, l'acide perchlorique. Le chrome éventuellement présent dans l'acier se trouve ainsi toujours amené à l'état hexavalent.

Les remarques suivantes valent pour l'un et l'autre mode.

Le liquide d'attaque étant complété à 125 cm³, on recueille 100 cm³ de filtrat; la silice, l'acide tungstique, le graphite sont ainsi séparés, et tout lavage du filtre est évité.

L'emploi d'un tartrate saturé permet de verser moins d'ammoniaque ou de soude dans la neutralisation finale (temps 5), d'où diminution de volume du liquide à filtrer et gain de temps; il est d'ailleurs indifférent, pour maintenir le fer en solution alcaline, d'employer l'acide tartrique ou un tartrate alcalin, l'addition du tartrate ayant lieu en milieu acide et en outre la combinaison du fer se faisant par les fonctions alcool.

Si l'on opère par la méthode perchlorique, il ne faut évidemment pas employer le tartrate sodico potassique, lequel donnerait une précipitation de perchlorate de potassium peu soluble. A noter que dans la méthode perchlorique, au temps 5, on a employé toujours la soude et non l'ammoniaque, afin d'éviter la précipitation.

de perchlorate d'ammonium, lequel devrait être éliminé par lavages ultérieurs du complexe.

En milieu faiblement acétique, dans les conditions de la précipitation du complexe, il se fait parfois une précipitation de tartrate acide; le sel acide de sodium étant plus soluble que celui de potassium, il est donc à recommander d'employer le tartrate de sodium de préférence au sel sodico potassique, au temps 5 du dosage. Les précipitations de tartrates acides ou de perchlorates sont particulièrement visibles lorsque l'on opère sur des prises d'essai de 5 g et les techniques ont été étudiées plus particulièrement pour les éviter dans ces cas. Pour des prises d'essai inférieures, elles ne se produisent pratiquement jamais.

Influence des divers éléments d'alliage. — Nickel, Cobalt. — Les conditions de précipitation du nickel par la salicylaldoxime (3) de même que l'affirmation de certains auteurs (4) peuvent faire craindre que la présence de fortes quantités de ce métal conduise à des résultats erronés par excès par suite de la formation du complexe de ce métal. On a constaté que le nickel n'est en réalité nullement précipité dans les conditions des modes opératoires, et ne gêne pas. En particulier, un acier de 76 0/0 de nickel et 5 0/0 de cuivre a permis d'obtenir des résultats excellents; de même pour un acier type 18/8 à 1,5 0/0 de cuivre.

Le cobalt n'apporte également aucune perturbation dans le dosage du cuivre,

Chrome. — Lorsque l'attaque de l'acier a été faite par l'acide perchlorique, le dosage du cuivre conduit toujours à d'excellents résultats.

Si, au contraire, on a employé pour l'attaque l'acide nitrique ou l'eau régale, sans oxydation ultérieure par le chlorate de potassium, on constate généralement, mais non toujours, que la précipitation est incomplète. Elle nécessite dans tous les cas un repos prolongé.

D'une manière générale, l'attaque nitrique ou à l'eau régale, non suivie de la peroxydation du chrome à l'état de chromate, conduit à des chiffres plus ou moins erronés par défaut dans le dosage du cuivre, si on les compare à ceux que l'on obtient après que le chrome a été amené à l'état hexavalent, ou si on les rapproche des résultats que donnent les méthodes colorimétrique ou électrolytique.

On a recherché comment agissent les sels de chrome dans la perturbation qu'ils apportent dans la précipitation du cuivre. Dans ce dessein, on a ajouté à des doses constantes de fer, de petites quantités de cuivre analogues à celles que l'on trouve dans les aciers. A chacun de ces essais, on a ajouté des doses variables de sel de chrome (SO_4), Cr_2 ; les doses de cuivre trouvées ne varient pas en fonction de la dose de chrome ajoutée, bien que les chiffres soient toujours légèrement erronés par défaut.

On a, d'autre part, recherché si le chrome, réparti en ions trivalents et hexavalents, aurait une influence sur la précipitation du complexe salicylaldoxime-cuivre; on a ajouté à des prises d'essai constantes de fer, contenant du cuivre, des quantités constantes de chrome à partir de sel de chrome et de chromate; la somme chrome à l'état de sel de chrome et à l'état de chromate est constante.

Ces essais n'ont pas permis d'établir d'influence systématique du sel de chrome trivalent que certains aciers mettent en évidence, bien que les chiffres obtenus en présence de sel de chrome III soient toujours en déficit par rapport à la théorie.

Toute influence nuisible des sels de chrome cessant lorsque ceux-ci sont oxydés à l'état de chromate, il suffit de procéder toujours à l'oxydation complète de manière à amener intégralement le chrome à l'état hexavalent.

La technique utilisant l'acide perchlorique, se montre donc la plus rapide et la plus générale, ce réactif réalisant à la fois l'attaque et l'oxydation.

MODES OPÉRATOIRES POUR LE DOSAGE DU CUIVRE DANS LES ACIERS, AU MOYEN DE LA SALICYLALDOXIME.

I. — Méthode par l'attaque nitrique.

Principe. — Le cuivre est précipité, en présence du fer dissimulé au moyen de tartrate, au moyen de la salicylaldoxime. Le cuivre est le seul métal donnant un complexe insoluble avec la salicylaldoxime en milieu rendu acide par l'acide acétique. Le précipité est pesé après dessiccation.

Réaction. — $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{CH} + \text{OCu} = (\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{NO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$.

Réactifs. — 1. Acide nitrique $d = 1,38$ (40° Bé).

2. — Acide nitrique (1) dilué au demi en volumes.

3. — Acide chlorhydrique formant $d = 1,19$ (22° Bé).

4. — Eau régale : trois parties d'acide chlorhydrique (3) pour deux d'acide nitrique (1) (en volumes).

5. — Acide perchlorique à 65 0/0 $d = 1,61$ (55° Bé).

6. — Acide acétique cristallisable.

7. — Lessive d'hydroxyde de sodium (36° Bé) (300 g HONa 0/00).

8. — Ammoniaque $D = 0,925$ (22° B $\acute{e}$).

9. — Solution à 50 0/0 d'acide tartrique, ou de tartrate de sodium (ou tartrate sodico potassique).

10. — Chlorate de potassium.

11. — Réactif salicylaldoxime : dissoudre 1 g de salicylaldoxime dans 10 cm³ d'alcool à 95°, verser sur ce liquide 90 cm³ environ d'eau portée à 80°, agiter. Compléter à 100 cm³ après refroidissement.

On peut préparer ce réactif d'une façon moins coûteuse de la manière suivante :

Dissoudre 2 cm³ d'aldéhyde salicylique dans 8 cm³ d'alcool éthylique; dissoudre d'autre part 1,27 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 2 cm³ d'eau; diluer avec 15 cm³ d'alcool. Verser le mélange dans 200 cm³ d'eau portée à environ 80°, compléter à 250 cm³ après refroidissement.

12. — Eau acidulée par 2 0/0 d'acide acétique.

Mode opératoire. — Prises d'essai :

Jusqu'à 0,5 0/0.....	6,25 g (dosage sur $p = 5$ g)
De 0,5 à 2 0/0.....	2,50 g (dosage sur $p = 2$ g)
De 2 à 5 0/0.....	1,25 g (dosage sur $p = 1$ g)
Au-dessus de 5 0/0.....	0,625 g (dosage sur $p = 0,5$ g)

1. — Attaquer l'échantillon dans un verre à filtration chaude (bêcher) de 300 cm³ par : 60 cm³, 30 cm³, 20 cm³ d'acide nitrique 1/2 (2) suivant que la prise d'essai a été de 6,25, 2,50, 1,25 ou 0,625 g.

Dans le cas où l'acier serait inattaquable par l'acide nitrique, attaquer respectivement par 50, 30 ou 20 cm³ d'eau régale (4); après attaque, évaporer à consistance sirupeuse, reprendre par 20 cm³ d'acide nitrique (1).

2. — Ajouter par petites quantités dans le liquide d'attaque chaud (bain de sable) du chlorate de potassium (9) jusqu'à ce que l'oxydation soit complète (le chrome éventuellement présent dans l'acier doit être entièrement oxydé à l'état d'acide chromique jaune). On pourra employer le chlorate de potassium jusqu'à concurrence de 10 g environ.

3. — Transverser dans un ballon jaugé de 125 cm³ et compléter à ce volume après refroidissement en s'aidant des eaux de lavage. Filtrer (sur entonnoir et ballon jaugé de 100 cm³ secs) et recueillir 100 cm³ de filtrat clair et limpide. Cette partie aliquote représente donc respectivement :

$$p = 5, 2, 1, 0,5 \text{ g d'acier.}$$

4. — Transvaser les 100 cm³ de filtrat avec les eaux de lavage du ballon, dans le verre qui a servi à l'attaque.

5. — Ajouter, 50 cm³ de solution tartrique (9) pour $p = 5$ g; 30 cm³ pour $p = 2$ g; 20 cm³ pour $p = 1$ ou 0,5 g. Verser par petites doses de l'ammoniaque (8) jusqu'à neutralité ou très légère alcalinité (suivre au papier de tournesol par touches successives).

Acidifier par 10 cm³ d'acide acétique (6).

Ajouter dans le mélange froid 50 cm³ de réactif salicylaldoxime (11). Laisser reposer au moins deux heures (ou bien une nuit).

6. — Filtrer sur creuset de verre filtrant (*). Laver à l'eau acétique à 2 0/0 (12) puis plusieurs fois à l'eau froide (jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de coloration avec la solution de thiocyanate d'ammonium).

7. — Sécher à l'étuve (110°) pendant une heure environ, jusqu'à dessiccation complète.

Calcul. — Soit P le poids de complexe trouvé,

p la prise d'essai en analyse,

Cu = le taux pour cent de cuivre cherché.

$$Cu = P \times 0,1895 \times \frac{100}{p}$$

II. — Méthode par attaque perchlorique.

Mêmes prises d'essai que ci-dessus.

1. — Attaquer l'échantillon respectivement par 50, 30 cm³, 20 cm³ d'acide perchlorique (5), suivant que la prise d'essai est de 6,25, 2,50, 1,25 ou 0,625 g.

2. — Après attaque, chauffer pour amener rapidement aux vapeurs lourdes perchloriques; la liqueur devient sirupeuse; lorsque les vapeurs commencent à

(*) N. 172.103 Pyrex ou 1 G 3 Iéna.

disparaître, l'oxydation est terminée. Ajouter 50 cm³ environ d'eau bouillante.

3. — Transvaser dans un ballon jaugé de 125 cm³ et compléter à ce volume après refroidissement en s'aidant des eaux de lavage. Filtrer (sur entonnoir et ballon jaugé de 100 cm³ secs), et recueillir 100 cm³ de filtrat clair et limpide. Cette partie aliquote représente donc respectivement $p = 5, -2, -1, -0,5$ g d'acier.

4. — Transvaser les 100 cm³ de filtrat, avec les eaux de lavage du ballon, dans le verre qui a servi à l'attaque.

5. — Ajouter 50 cm³ de solution tartrique (8) (*) pour $p = 5$ g; 30 cm³ pour $p = 2$ g; 20 cm³ pour $p = 1$ g ou 0,5 g. Verser, par petites doses, de la lessive de soude (7) jusqu'à neutralité, ou très légère alcalinité (suivre par touches successives au papier de tournesol). Au cours de cette neutralisation, il peut apparaître un précipité, qui se dissout au moment de la neutralisation.

Acidifier par 10 cm³ d'acide acétique (6) (*).

Ajouter dans le mélange froid 50 cm³ de réactif salicylaldoxime (11).

Laisser reposer au moins deux heures (ou bien une nuit).

Terminer le dosage suivant § 6 et 7, le calcul restant le même.

(*) Ne pas employer le sel sodico-potassique.

(*) Il peut se produire à ce stade un précipité de tartrate acide peu soluble, qui est éliminé par les lavages ultérieurs.

(1) F. EPHRAIM, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1930, 63, 1928. — (1) F. EPHRAIM, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1931, 64, 1210-1218; 1981, 64, 2819. — (3) H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1983, 895. — (4) *Verein Deutscher Eisenhüttenleute-Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium*, Band 2 (Stahleisen Ed. 1941, p. 62. — (5) S. ASTIN et J. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1983, p. 314; M. CHAMBERS, *Chemist Analyst*, 1937, 26, 52. — (6) L. P. BIEFELD, *Howe D. E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, 11, 251. — (7) F. FEIGL et A. BONDI, *Ber.*, 1931, 64, 2819. — (8) RIEF, *W. Mikrochemie*, 1931, 9, 424. — (9) A. NEUEBERGER, *Z. Anal. Chem.*, 1930, 116, 1. — (10) J. F. FLAOG et N. HOWELL-FURMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 18, 529. — (11) W. B. LIGETT et L. I. P. BIEFELD, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1941, 18, 813; M. ISHIEASHI et KISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1935, 10, 362; 1934, 55, 1067. — (12) J. F. FLAOG et N. H. FURMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 18, 663. — (13) Th. PEARSON, *Z. Anal. Chem.*, 1938, 118, 179. — (14) H. HOLZER, *Z. Anal. Chem.*, 1983, 65, 392.

ERRATUM

M. P. BAUDART, Mémoire N° 119, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 922-928.

Pour le titre, lire :

Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « Carcharodon Carcharias ». IV. — Séparation et constitution des acides eicosadiénolique et docosadiénolique C₂₂H₄₀O, et C₂₄H₄₀O.

EFFET RAMAN ET ÉTAT CRISTALLIN

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique, le 26 Juin 1942

par M. F. J. TABOURY

INTRODUCTION

L'effet Raman dont on connaît l'importance pour le chimiste a été très largement exploité en chimie organique.

On disposait là d'une collection considérable de substances, dont les structures, déjà en grande partie connues, ont pu servir de bases à l'interprétation des spectres.

Ces substances, le plus souvent liquides, étaient ainsi favorables à la technique. C'est ainsi que M. Daure écrit dans son « introduction à l'effet Raman », « le chimiste cherchera toujours à étudier sa molécule à l'état liquide », il liquéfiera donc un gaz et fondra un solide. A l'heure actuelle la technique a fait des progrès et il est possible, sans que cela soit toujours facile, d'envisager l'étude systématique des solides. Les difficultés proviennent en majeure partie du fait que la source, l'arc à mercure, n'est pas monochromatique. Les résultats acquis à l'aide de filtres, dont on possède une collection suffisante, se rapportent déjà aux principales fonctions organiques. Ils sont assez nombreux pour que l'on puisse amorcer la constitution d'un catalogue, base nécessaire à la poursuite de recherches plus développées dont nous nous proposons de donner un exemple dans l'analyse de la structure de complexes organiques solides. La structure de ces complexes d'addition, que l'effet Raman nous a permis d'éclaircir, ne pouvait être abordée par une autre méthode, ces composés étant dissociés par fusion ou dissolution.

La spectrographie d'absorption infra-rouge, qui vient aussi d'être récemment étendue aux poudres cristallines, fournit, avec l'analyse par les rayons X, des renseignements convergents de la plus haute importance pour l'étude des structures cristallines,

PREMIÈRE PARTIE. — TECHNIQUE.

Le spectre Raman d'une substance liquide est en général facile à obtenir. Il n'en est plus de même lorsque celle-ci se présente à l'état cristallin. Toutefois, lorsque les échantillons sont gros et bien transparents, l'opération est encore possible; c'est de cette manière que l'on a obtenu les premiers spectres de solides. Mais de tels échantillons sont plutôt rares.

En 1936, Ananthakrishnan (4) publiait une méthode permettant d'opérer sur des poudres et de combattre efficacement la lumière parasite émise par la source qui n'est malheureusement jamais monochromatique.

Au problème optique ainsi résolu, se joint un problème purement thermique. Il est en effet nécessaire de soumettre chaque substance à des températures très variées, car on doit pouvoir solidifier les liquides et fondre les solides.

Nous allons considérer d'abord ces deux questions techniques et leurs difficultés.

I. — Problèmes optiques.

Une poudre cristalline possède un grand nombre de facettes qui réfléchissent fortement la lumière incidente. Le trouble apporté par ces réflexions a deux aspects :

D'une part, la totalité de la lumière de l'arc est réfléchi dans le spectrographe : raies et fond continu; et cette partie de la lumière, pénétrant dans la fente, est beaucoup plus importante que la partie purement diffusée seule intéressante. Un voile général est l'aspect classique de l'insuccès.

D'autre part, ces réflexions réduisent l'intensité de la lumière excitatrice pénétrant dans la substance et par conséquent l'intensité du spectre cherché.

Les solutions proposées à l'heure actuelle pour annuler autant que possible ces deux effets sont efficaces :

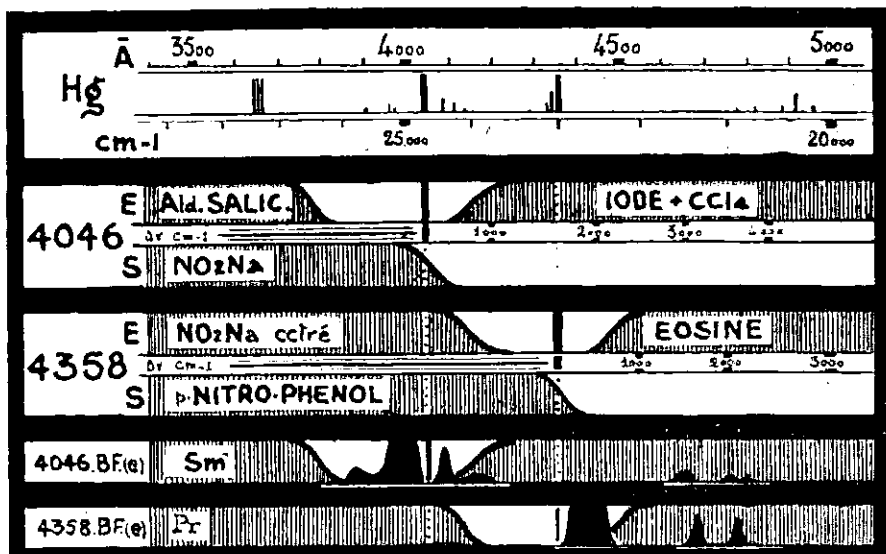
1° *Réflexions multiples.* — Elles consistent, pour le premier, soit à supprimer les réflexions, soit à réduire la lumière parasite.

a) On supprime les réflexions par immersion des cristaux dans un liquide d'indice

convenable; méthode peu générale, en raison du spectre parasite du liquide, et d'une action sur le solide (1), (2), (3).

b) On réduit le fond continu et les raies parasites de l'arc par filtrage, grâce à la méthode des *filtres complémentaires* d'Ananthakrishnan (4).

Le principe de cette méthode très efficace est le suivant : on utilise deux filtres complémentaires placés de telle sorte qu'ils ne permettent qu'à la lumière diffusée de rentrer dans le spectrographe. Le premier filtre, dit filtre d'*entrée*, se place entre l'arc et la substance. Transparent pour la raie d'excitation, il est opaque pour les fréquences immédiatement inférieures. Le second, dit filtre de *sortie*, se place entre la substance et le spectrographe. Il bloque la raie d'excitation, et laisse passer aussi facilement que possible la lumière diffusée de plus grande longueur d'onde. Pour obtenir ce résultat, l'absorption du premier doit commencer là où finit celle du second. Les deux filtres sont donc bien complémentaires. Leur point de raccordement doit se trouver aussi près que possible de la raie excitatrice et, par rapport à celle-ci, du côté basse fréquence. Dans cette région, l'absorption de chacun d'eux doit varier très vite, en fonction de la longueur d'onde.



La figure (I) donne les spectres d'absorption des différents filtres que l'on peut retenir comme efficace dans l'ensemble de ceux qui ont été proposés. Ils sont tous constitués par des solutions, et le tableau (I) en donne les compositions. On distingue deux sortes de filtres : les filtres ordinaires et les filtres pour basses fréquences.

Filtres ordinaires. — Le couple proposé par Ananthakrishnan (4) permet seulement d'utiliser la raie 4046 Å du mercure. Le filtre d'entrée n'est pas opaque à la lumière de Wood, nous l'avons rendu opaque au groupe de raies 3650 par addition d'aldéhyde salicylique.

L'allongement de la pose entraîné par l'emploi d'un couple de cette espèce se chiffre par le facteur 1,5.

M. Canals a cherché à rendre ce couple utilisable pour la raie 4358 en diluant le filtre d'entrée (5); les résultats obtenus sont satisfaisants jusqu'à 900 cm^{-1} . Nous avons été conduit à mettre au point le deuxième couple dont la matière active l'éosine, est simplement ajoutée au filtre classique à nitrite de sodium (6).

Filtres pour basses fréquences. — L'étude de très basses fréquences est impossible avec les couples précédents dont les points de raccordement sont encore éloignés de la raie d'excitation. Ils ne permettent pas de descendre, dans le cas les plus favorables, en dessous de 300 à 400 cm^{-1} . Pour descendre plus bas, on s'est adressé aux bandes d'absorption des solutions de sels de terres rares dont les bords sont comme l'on sait, particulièrement abrupts.

Wood (8) a proposé un filtre au Praséodyme pour la raie 4358, et Sirkar (7) un filtre au Samarium pour 4046. Ces deux filtres ajoutés respectivement aux filtres d'entrée précédents en complètent l'effet. La figure (I) donne les spectres d'absorption des ensembles, en faisant ressortir la part de ces filtres supplémentaires. Ces solutions doivent être utilisées dans des cuves séparées et à faces soudées. Le filtre au Samarium, proposé par Sirkar comme filtre de *sortie*, donne aussi de très bons résultats comme filtre d'*entrée*.

D'une manière générale, les concentrations données dans le tableau (I) sont des concentrations minima qui correspondent à des cristaux de l'ordre de grandeur de 1 mm. Dans les cas difficiles, c'est-à-dire avec des cristaux plus petits, ou avec des spectres moins intenses, on devra doubler ou tripler les concentrations des matières actives (c'est-à-dire respectivement de l'iode et de l'éosine) dans le

filtres d'entrée seulement. Les filtres de sortie ne devront pratiquement jamais être renforcés.

TABLEAU I.

SOLUTIONS CONSTITUANT LES DIFFÉRENTS FILTRES.

A) *Filtres complémentaires simples.*

4046 Å sans élimin. de 8650 Å	(I) <i>Entrée</i> $e = 1$ cm. (Stable)	CCl ₄	1.000 cm ³
		Iode	5 g
	(II) <i>Sortie</i> $e = 1$ cm. (stable)	Eau.....	1.000 cm ³
		NO ₂ Na	100 g
4046 Å avec élimin. de 3650 Å	(III) <i>Entrée</i> $e = 1$ cm.. (Stable)	CCl ₄	1.000 cm ³
		Iode	5 g
	(II) <i>Sortie</i>	Aldéhyde salicylique, sol à 1/100 en vol. dans CCl ₄ ..	50 cm ³
		filtre (II).	
	(IV) <i>Entrée</i> $e = 1$ cm.. (100 heures)	Eau.....	1.000 cm ³
		NO ₂ Na.....	200 g
4358 Å		Eosine, sol. aq. à 1/1000 ...	80 cm ³
	(V) <i>Sortie</i> $e = 1$ cm.. (Stable)	Eau.....	1.000 cm ³
		Solution de réserve	50 cm ³
	Solution de réserve	Eau.....	300 cm ³
		Solution de soude normale.	1 cm ³
		Para-nitrophénol	1 cm ³

B) *Filtres pour basses fréquences.*

4046 Å	(I) ou (II) <i>Entrée</i> .	filtres (I) ou (II).	
	(VI) <i>Entrée</i> $e = 1$ cm.. (Stable) (Cuve soudée)	Eau.....	10 cm ³
	(II) <i>Sortie</i>	Chlorure de Samarium	6 g
		filtre (II) dilué à 1/2 ou 1/5.	
	(VII) <i>Entrée</i> $e = 1$ cm.. (100 heures)	Eau.....	1.000 cm ³
		NO ₂ Na.....	200 g
4358 Å		Eosine, solution aqueuse à 1/1000.....	160 cm ³
	(VIII) <i>Entrée</i> $e = 1$ cm.. (Stable)	Eau.....	1.000 cm ³
		Chlorure de Praséodyme heptahydraté.....	8 g
	(V) <i>Sortie</i>	filtre (V) dilué à 1/2 ou 1/5.	

Les concentrations ci-dessus correspondent à des cristaux de 1 mm. Avec des cristaux plus petits, ou des spectres moins intenses, doubler ou tripler les concentrations de l'iode et de l'éosine dans les *entrées*. Ne jamais augmenter la concentration des filtres de sortie. Avec les liquides, seuls les filtres d'entrée sont utiles.

Mais notons que l'usage d'un petit écran noir, placé devant la plaque à l'emplacement de la raie excitatrice, suivant le procédé classique, ne peut jamais remplacer le filtre de sortie; car le halo de la raie excitatrice ne se produit pas uniquement sur la plaque par élargissement de l'image, mais aussi par diffusion sur toutes les surfaces optiques plus ou moins poussiéreuses.

Notons enfin que tous ces filtres peuvent rendre de très grands services dans de nombreux cas avec les *liquides* ou les *gaz*; en particulier toutes les fois que des réflexions parasites sont à craindre, ou que les spectres sont de faible intensité. Souvent alors, *seuls* les filtres d'entrée sont utiles.

c) *Arc à mercure*. — La lumière parasite de l'arc est ainsi efficacement combattue par les filtres complémentaires. Il est toutefois possible de réduire le fond continu, mais lui seul. Pour cela, il suffit de ne pas soumettre l'arc à un régime trop élevé et de le refroidir.

Dans un spectre de solides, on constate donc toujours la grande importance du spectre de raies parasites.

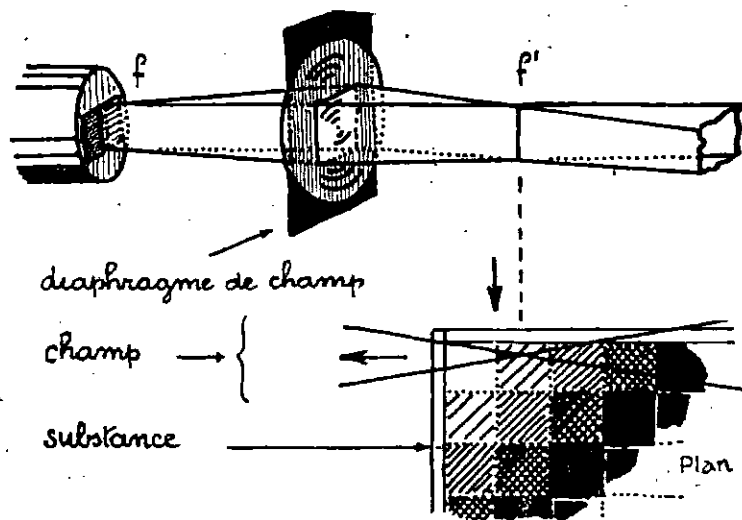
Aussi avons-nous dressé une table très complète de ces raies du mercure, pour éviter la confusion possible entre une raie de l'arc et une raie Raman.

Pour dépister facilement ces erreurs dans le dépouillement des clichés, nous avons considéré chaque raie du mercure comme une raie Raman, et nous en avons

calculé la fréquence avec les excitations courantes. Les longueurs d'onde sont extraites de la table américaine très récente et très complète de Harrison (9).

2° *Absorption du milieu*. — Si l'absence de filtres entraîne un fond continu intense, une très petite erreur de centrage entraîne la disparition totale de tout spectre du fait de l'absorption que présente une poudre cristalline. Les considérations suivantes sont d'une application générale et concernent aussi les liquides jaunes absorbants dans le bleu, si fréquents en chimie organique. Deux cas sont à considérer suivant que l'on envisage le montage transversal classique, ou le montage longitudinal de Menzies.

a) *Montage transversal*. — Dans le montage transversal, l'absorption du milieu se manifeste successivement sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé. Chaque élément de volume de la substance ne contribue pas dans la même proportion à la formation du spectre final : les couches superficielles sont les plus efficaces. La figure (2) en donne un exemple. On a évalué les coefficients d'activité de chaque élément de volume en supposant les deux faisceaux formés de rayons parallèles, et l'absorption telle qu'elle réduise l'intensité d'un faisceau de la moitié de sa valeur sur un parcours égal au côté du cube élémentaire.



Si maintenant, on désigne par *champ* spatial du spectrographe, le volume dans lequel il est nécessaire de placer la substance et en dehors duquel il est inefficace d'en disposer, on conçoit qu'il soit très utile de connaître la forme de ce champ pour y placer au mieux la substance.

La définition du champ trouve dans l'application du principe du retour inverse de la lumière un aspect expérimental très simple et déjà utilisé couramment dans les réglages ordinaires (10). Éclairons à l'aide d'une forte lampe électrique dépolie; l'emplacement de la plaque dans le spectrographe. La lumière, suivant une marche inverse de sa marche habituelle, va sortir par la fente et définir le champ. La figure (2) en représente l'aspect. Le réglage consiste à disposer, très près de la face d'entrée de la cuve, le champ pratiquement plan et mince obtenu avec une lentille auxiliaire. On remarquera l'usage d'un diaphragme de champ carré nécessaire pour éviter des réflexions parasites sur les montures des prismes jouant d'ordinaire ce rôle en son absence.

Le faisceau primaire doit être réglé au préalable avec grande précision par rapport au champ, avec l'aide d'un ensemble rigide de deux verres dépolis rectangulaires.

Ces réglages doivent être exécutés en présence des filtres, car l'épaisseur de leurs cuves entraîne des déplacements des images.

Si l'arc est incliné, on incline aussi le champ en déplaçant la lentille dans son plan par rapport au diaphragme qui reste fixe.

Tous ces réglages sont utiles avec les liquides et facilement réalisables avec des tubes à doubles faces.

Les liquides absorbants seront traités dans de micro-tubes. Les réflexions parasites seront annulées par l'usage d'un couple de filtres complémentaires.

b) *Montage longitudinal*. — Menzies et Mills (11) ont étudié et utilisé un montage longitudinal plus facile à centrer, mais moins lumineux; et encore de ce fait d'une application restreinte.

Ils ont réduit l'optique du montage à deux cylindres de verre conduisant l'un la lumière incidente, l'autre la lumière diffusée, et situés dans le prolongement l'un de l'autre. Les filtres permettent d'ailleurs d'aborder l'effet Raman longitudinal en général.

3° *Facteurs de dépolarisation des raies.* — Les procédés précédents fournissent le spectre d'une substance qui peut être une poudre à grains relativement fins. Au point de vue optique, il reste encore à envisager les mesures de facteurs de dépolarisation des raies. Elles sont plus délicates avec les solides qu'avec les liquides. Il faut se mettre en garde contre un plus grand nombre de causes d'erreur. En dehors des causes ordinaires (10), il faut ajouter le fond continu particulièrement intense, le pouvoir rotatoire, la biréfringence... Il faut, en outre, définir avec plus de détails les conditions expérimentales et particulièrement l'*orientation* des faisceaux incidents et diffusés par rapport aux éléments de symétrie du cristal. Par conséquent ces mesures n'ont de sens et ne sont possibles que sur un *mono-cristal* et non sur une poudre.

Les résultats ont un caractère particulier : les intensités et les facteurs de dépolarisation varient avec l'orientation du cristal ; et l'on peut tirer de ces résultats des conclusions importantes en ce qui concerne la symétrie du milieu cristallin (cf. gypse ; Cabannes, (12) et sq.).

Les facteurs de dépolarisation qui varient avec les liquides de 0 à 6/7, peuvent varier ici de 0 à ∞ par suite de l'orientation des groupements.

La disparition possible de certaines raies avec une orientation particulière peut rendre incomplet un spectre pris avec un monocristal dans une seule position.

II. — *Problème thermique.*

Un problème thermique se pose dès que l'on envisage l'étude générale du rôle du changement d'état liquide-solide, ou simplement l'étude du rôle de la température sur le spectre d'un solide par exemple. On doit pratiquement pouvoir couvrir un intervalle de température s'étendant de -200°C à $+300^{\circ}\text{C}$.

Les températures *supérieures* à la température ambiante sont faciles à atteindre à l'aide de l'étuve à air classique chauffée électriquement. Il est toutefois nécessaire d'opérer la fusion de beaucoup de substances à l'abri de l'air, sous vide, pour éviter leur oxydation et l'apparition d'un fond continu ou d'une coloration.

Les températures *inférieures* à la température ambiante sont beaucoup plus difficiles à maintenir, surtout avec les solides. On a d'abord immergé l'échantillon dans le liquide réfrigérant, mais en raison de la gêne produite par le vase Dewar on préfère employer un milieu intermédiaire : liquide incongelable ou solide sous la forme d'une tige métallique immergée en partie, Menzies (11). On peut ainsi atteindre des températures intermédiaires entre la température ambiante et la température de la source froide.

DEUXIÈME PARTIE. — APPLICATIONS.

Les dispositifs que nous venons de présenter ont déjà fourni à l'heure actuelle un grand nombre de résultats. Il ressort de leur étude que la solidification apporte souvent d'importantes modifications au spectre Raman d'une substance. Ces modifications peuvent être dues soit à un changement dans les conditions extérieures de vibration des ions ou des molécules à la suite de leur engagement dans un réseau cristallin, soit à un changement de structure ionique ou moléculaire.

Le premier cas pourra, en général, être analysé par application des *règles de polarisation* ; ce qui nécessite l'emploi d'un monocristal, et la prise de plusieurs clichés sous différentes orientations avec un montage adapté à la mesure des coefficients de dépolarisation. La discussion exige en outre la connaissance au moins sommaire de la structure de la maille par analyse aux rayons X, et fournit sur celle-ci des renseignements complémentaires importants. L'ensemble se trouve donc réservé à un laboratoire de physique.

Le deuxième cas est le plus intéressant pour le chimiste. Il peut être abordé grâce à la méthode des poudres, et peut recevoir une aide efficace de la spectrographie d'absorption Infra-Rouge par application des *règles de sélection*. Une technique récente permet en effet de prendre aussi un spectre I. R. sur une poudre.

Spectres extra-moléculaires (ou spectre de basses fréquences).

Mais il faut citer tout d'abord, parmi les caractères essentiels des spectres cristallins, un ensemble de raies intenses et de faibles fréquences ($\Delta\nu < 150\text{ cm}^{-1}$). Cet ensemble de raies appelé souvent spectre de *Basses fréquences* ne se rencontre que chez les cristaux, mais tous ne le possèdent pas nécessairement.

Découvertes en 1935 par les savants russes Gross et Vuks (13), elles ne représentent pas des vibrations internes de la molécule ou des ions. Par la comparaison des valeurs expérimentales des chaleurs spécifiques des cristaux aux très basses

températures et des valeurs calculées à l'aide de ces nouvelles fréquences, Sirkar et ses collaborateurs (16) (18) (20) (21) ont établi que les vibrations correspondantes ont une origine *extra-moléculaire*. Menzies et Mills (11) ont montré ensuite que la fréquence 183, qui apparaît seulement en dessous de -30°C avec le chlorure d'ammonium, est due à une oscillation de *pivotement* du tétraèdre NH_4 . La disparition de cette fréquence au dessus de -30° s'explique par une augmentation de l'amplitude et l'amorçage d'une rotation complète. Celle-ci se retrouve d'ailleurs dans la brusque augmentation que subit la chaleur spécifique du cristal à cette même température. Très récemment enfin MM. Kastler et Rousset (23) ont pu prévoir le nombre et l'état de polarisation de toutes les raies de B.F. du Naphtalène mono-cristal dans les différentes orientations possibles. Leurs calculs exposés dans une conférence à la Société de Physique en 1941 reposent aussi sur l'hypothèse de *pivotements cohérents* des molécules placées aux nœuds du réseau.

Il semble donc établi à l'heure actuelle que ces raies ne caractérisent pas directement la molécule mais plutôt le réseau. Ces raies extra-moléculaires ne seront pas aussi utiles en chimie que les raies intra-moléculaires que nous allons envisager maintenant.

Spectres intra-moléculaires.

Par opposition au cas précédent, on nomme spectre *intra-moléculaire* celui qui correspond à des vibrations propres des molécules. On l'observe seul avec les liquides et on ne le retrouve pas toujours intact avec les cristaux correspondants.

Une *analogie* entre les spectres du liquide et du solide sera la preuve de l'existence d'une structure moléculaire ou ionique commune. C'est ainsi que l'on a une preuve de l'identité des ions NO_3 occupant les nœuds du réseau d'un cristal de nitrate alcalin ou alcalino-terreux et des ions électrolytiques présent dans la solution aqueuse du même sel.

Une *différence* sera au contraire la preuve d'une modification de structure.

Rappelons seulement ici les altérations d'*ordre physique* dans les conditions de vibration de molécules ou d'ions dont la structure propre reste inaltérée. Telles sont les modifications d'intensité ou de coefficient de dépolarisation provenant de l'orientation des groupements dans le réseau, et dont l'étude permet de compléter celle de la maille de certains cristaux. Ex. eau d'hydratation du Gypse. Cabannes (12). Telles sont les légères altérations de fréquence auxquelles sont plus sensibles les molécules polaires comme celles de SH_2 (Kohlrausch, S. R. E., II, p. 119) et celles de Cl_3P (24), et qui peuvent évoluer à nouveau aux changements d'état cristallin (NO_3NH_4) (25).

Nous retiendrons ici surtout les modifications d'*ordre chimique*, et surtout les accidents que subissent certaines *raies fonctionnelles*. Alors que les carbures et les alcools ne semblent pas devoir retenir longuement l'attention, toutes les fonctions possédant un carbonyle (CO) sont particulièrement remarquables à ce point de vue. Nous nous arrêterons au cas des cétones, des acides et des complexes cétoniques.

Les *cétones solides* donnent une raie fonctionnelle très fine qui s'élargit et diminue d'intensité à la fusion, ou à la mise en solution. Les exemples sont encore peu nombreux. Cf. Tableau II, avec les indanones (26), le camphre (27) et la benzophénone (28). Mais il faut remarquer que dans tous les spectres de cétones liquides la raie en question est très large.

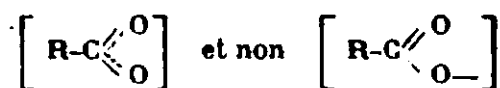
Avec les *acides solides* nous ferons mention des spectres de l'acide oxalique (29) des acides alcools tartriques et citriques (30) ainsi que ceux de leurs sels. Tableau II.

On sait que dans le cas des acides liquides le groupe carboxyle ($-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$) peut exister sous deux formes présentes simultanément : soit libre (fréquence 1750), soit engagé dans une combinaison de condensation moléculaire liquide (fréquence 1650) (31), $\text{RC}\begin{smallmatrix} \text{O} \dots \text{HO} \\ \text{OH} \dots \text{O} \end{smallmatrix}\text{CR}$. Dans les exemples cités on notera des modifications de fréquence d'intensité et de largeur dans les raies fonctionnelles à la suite du changement d'état.

Il y a en général ici aussi élargissement et diminution d'intensité avec les substances fondues ou dissoutes dans des solvants oxyhydrilés.

La solidification entraîne des variations de fréquences. Les acides solides possèdent les deux fréquences citées pour les acides liquides.

Une nouvelle fréquence apparaît avec les sels dissous. Ce dernier résultat relatif à l'ion acide organique est confirmé par la spectrographie d'absorption I. R. récemment étendue aux poudres cristallines; et les conclusions de M^{me} Douvillé et de MM. Duval et Lecomte (32) complètent celles de M. Sannié (31). Le groupe carboxyle fournirait par ionisation un groupe symétrique, et l'ion acide organique s'écrirait :



L'analyse cristalline aux rayons X confirme aussi ce point de vue en attribuant aux deux atomes d'oxygène des positions symétriques par rapport à la chaîne carbonée.

TABLEAU II.

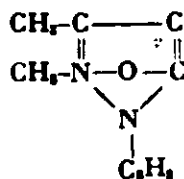
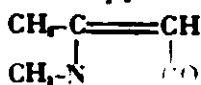
*Fréquences caractéristiques du groupement carbonyle
(Cétones et Acides).*

		Indanone α		Indanone β			
		Cr.	F.	Cr.	F.	Cr.	F.
		1715 1703	1714			1751 1739	1747
Cétones	Camphre	Cr.	CCl_4	CS_2	CHCl_3	CH_3OH	CH_3COOH
		1738	1739	1743	1757	1737	1735
		10	10	10	10	1	1
		fine	L	L	L	TL	TL
	Benzophénone	Cr.			F		
		1650			1653 ± 11		
		10			10		
	Antipyrine ...	Cr.	F.	CHCl_3	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ClH
		1658	1687 ± 10	1659 ± 10	1646 ± 15	—	—
		10	3	3	1	0	0
		fine	TL	TL	TL		
	Acide Oxalique et sels.	Cr.	Sol. Aq.	Cr. 2 Aq.	— $(\text{NH}_4)_2$ sol.	— (K) sol.	
		1740	1740	1759	—	—	
		2	4	1	—	—	
		1651	1641	—	—	—	
		5	2	—	—	—	
					1610 ± 30	1600 ± 30	
Acides	Acide tartri- que et sels..	T-H, Cr.	T-H, Sol. Aq.	T-HNH, Cr.	T-HK Cr.	T- (NH_4) , Cr.	T-K, Cr.
		1745	1749				
		8	8				
		1691	—	1627	1627	1591	1607
		8		5	5	5	5
	Solutions des mêmes sels			1610	1610	1610	1610
				4	4	4	4
	Acide citrique et sels	Cr.	F.	Sol. Aq.			
		1749	1739	1736			
		10	0	12			
		1686	—	—			
		10					

Certaines molécules à fonction cétonique fournissent avec un grand nombre de substances et par simple addition, des *complexes* cristallisés. L'étude en est délicate car ces « combinaisons moléculaires » sont fortement dissociées du moment même où elles sont fondues ou dissoutes. L'analyse thermique (33) (34) et l'analyse thermo-chimique (34) seules ont permis jusqu'ici l'étude des complexes organiques. Les spectres Raman de ces poudres cristallines (35) (36) nous ont permis d'en préciser la structure et de localiser, dans la fonction cétonique, le point de liaison des deux molécules constituant celle du complexe.

Les complexes étudiés sont ceux de l'antipyrine et de la carvone.

Le choix de l'antipyrine repose, d'une part, sur le grand nombre de complexes bien connus que fournit cette substance avec des molécules minérales et organiques (33) (37) (Cf. Tableau III), et d'autre part, sur l'intensité de son spectre Raman. La structure de l'Antipyrine est par contre relativement compliquée avec ses deux atomes d'azote auxquels on a quelquefois attribué la formation des complexes par passage sous forme pentavalente (33). Deux formules sont encore proposées pour la molécule d'antipyrine :



Michaelis

TABLEAU III.

Associations moléculaires de l'Antipyrine.

Combinaisons d'addition identifiées par analyse thermique.

Antipyrine	1 — 1	Phénol
_____	2 — 1	
_____	1 — 1	} Pyrocatechine (O)
_____	1 — 2	
_____	1 — 1	Résorcine (M)
_____	2 — 1	} Hydroquinone (P)
_____	2 — 3	
_____	1 — 1	A. Acétique
_____	1 — 1	A. Monochloracétique
_____	1 — 1	A. Trichloracétique
_____	1 — 1	A. Salicylique
_____	2 — 1	A. Phtalique
_____	1 — 1	} Hydrate de chloral
_____	1 — 2	
_____	1 — 1	Acide chlorhydrique

N. B. — Les chiffres désignent des nombres de molécules.

L'Antipyrine peut entrer aussi dans la formation d'ions complexes vrais où elle sature un nombre variable de valences de coordination.

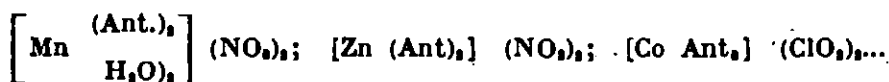


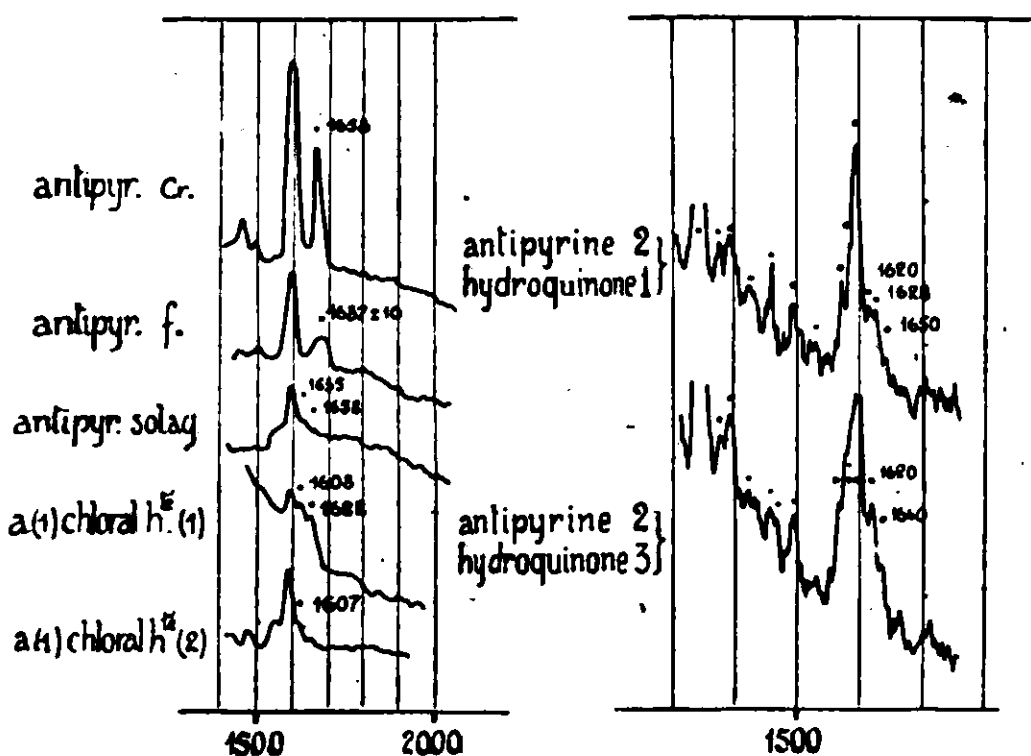
TABLEAU IV.

Spectres de l'antipyrine et de ses combinaisons d'additions moléculaires.

Antipyrine	Cr.....	1581	1593 10	1658		
		1		10		
	Liq.....		1595 10		1687 ± 10	
					3	
	Sol. Aq. Sat....	1556	1596 10	1635	1658	
		1		1	2	
	Sol. CHCl ₃ Sat...		1597 10		1659 ± 10	
					3	
	Sol. Aq. HCl S..	1558	1599 9			
		1				
Ant. (1) Chloral hydraté (1)	Cr	1586	1658 10	1622		
		8		3		
Ant. (1) Chloral hydraté (2)	Liq	1550	1593 10	1607		
		2				
Ant. (1) Phénol (1)	Cr	1553	1589 8	1602	1646	
		1		5	3	
Ant. (2) Hydroquinone (1)..	Cr	1571	1587	1595 7	1620	1650
		2	4		3	1
Ant. (1) Resorcine (1).....	Cr	1549	1574	1590 5	1608	1647
		4	2		7	2
Ant. (1) HCl (1)	Cr			1601 10	1627	
					6	
Ant. (2) Nitrate de zinc (1).	Cr	1544	1598 10 large	1611	1653	
		2		8	4	

La fréquence encadrée est caractéristique du radical C₆H₅.

Nous avons tout d'abord étudié le spectre de l'antipyrine d'une manière aussi détaillée que possible et nous avons identifié une raie cétonique dans la raie de fréquence (1658) (10). Cette raie est affectée par la fusion et la dissolution de la molécule dans les solvants oxhydrilés, comme celle des cétones (cf. Tableau IV). La formule cétonique de Knorr doit donc être retenue. Son état de polarisation pourrait aussi servir à l'identifier. Les spectres d'un certain nombre de complexes ont ensuite été pris. Nous avons remarqué, dans tous les cas, une altération de la raie cétonique de l'antipyrine en fréquence, largeur et intensité. Des cas de dédoublement ont été observés, mais jamais la raie ne disparaît totalement. Le groupement fonctionnel carbonyle doit donc être altéré sans que la double liaison carbone oxygène soit détruite. Le mode de liaison des deux molécules semble donc mettre en jeu la fonction cétonique et non pas les atomes d'azote, hypothèse qui ne rendait d'ailleurs pas compte du nombre de tous les complexes connus (33). Une vérification de ce point de vue a été obtenue avec une cétone simple dont la molécule ne contient pas d'atomes d'azote : la carvone et le complexe cristallisé qu'elle donne avec H_2S (38). La raie [1676 (10)] de la carvone est attribuable à la fonction cétonique alors que la raie [1645 (10)] correspond aux doubles liaisons de la molécule. Cette raie cétonique est fortement modifiée dans le complexe et atteint la valeur [1705 (8)] alors que la raie éthylénique reste inaltérée. Ainsi non seulement les atomes d'azote ne sont pas nécessaires à la formation d'un complexe, mais les doubles liaisons carbonées n'interviennent pas davantage.



L'observation du tableau des complexes organiques de l'antipyrine (Tableau III) et d'autres cétones, montre que les molécules organiques capables de se fixer de la sorte possèdent un oxhydrile, ou un H non lié directement à un carbone. Celui-ci semble donc nécessaire et l'on a de ce fait une fixation classique par *liaison d'hydrogène* ou *chélation* (39) (40) (41):



L'examen d'un tableau complet des dérivés de l'antipyrine (Tableau III) conduit à généraliser cette notion du double point de vue de la fonction associée, et de la capacité de saturation du carbonyle.

a) On note tout d'abord que l'atome d'hydrogène formant la liaison n'appartient pas nécessairement à un oxhydrile : c'est le cas du chlorhydrate :



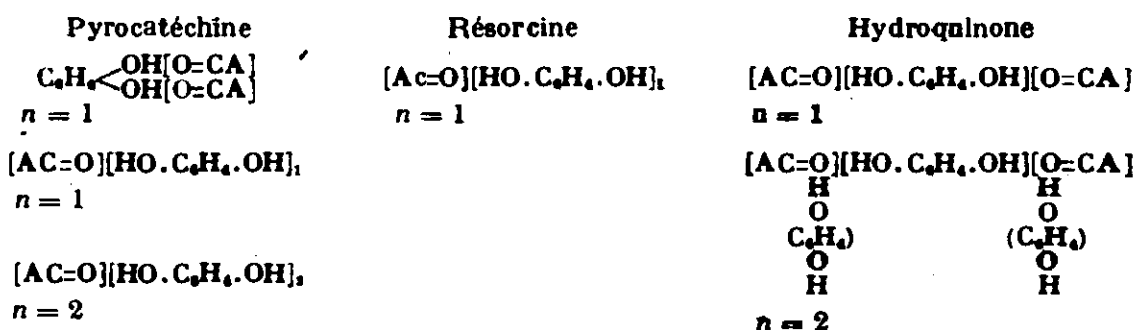
Il suffit qu'il soit détaché de la molécule par ionisation, un atome d'H d'un carbure n'ayant pas la même propriété. L'atome d'hydrogène peut en outre être remplacé par un atome métallique comme celui d'un phénate (36):



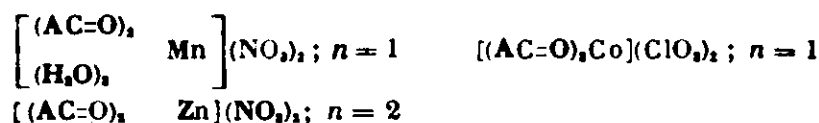
Ou même l'atome métallique formant le centre d'un ion complexe vrai (37) :



b) En ce qui concerne la capacité de saturation du carbonyle on remarquera que celui-ci peut fixer un, deux et probablement plusieurs atomes d'hydrogène ou coordinences comme le montrent les schémas suivants traduisant la structure de tous les complexes connus avec les diphénoles, et de quelques complexes connus avec le zinc et le cobalt.



Complexes



- (1) $\text{Ac}=\text{O}$ représente la molécule d'antipyrine et sa fonction cétone.
 (2) n désigne la capacité de saturation du carbonyle.

Dans tous ces complexes la raie cétonique subit des altérations du même type, ce qui fait supposer l'existence d'une structure commune. Nous envisagerons une liaison par chélation et non une structure du type oxonium $\text{RC}=\text{O} \begin{smallmatrix} \text{OR}' \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ selon l'hypothèse de Tchélizneff et Kuznezow (34) en raison de l'existence de certains dérivés de l'antipyrine, en particulier ceux où un carbonyle se fixe sur un atome métallique noyau d'un ion complexe vrai, en saturant une valence de coordination et ceux où un carbonyle fixe plusieurs oxhydriles.

Par voie spectrographique on a donc pu obtenir des renseignements sur l'une des deux molécules associées : celle qui contient le carbonyle. Il serait intéressant d'analyser de la même manière les déformations subies par le groupement fonctionnel engagé de la deuxième molécule à savoir l'oxhydrile. Mais cette question semble devoir être traitée plus aisément en Infra-Rouge (41).

Conclusions.

Nous avons choisi cet exemple pour terminer afin de montrer l'état actuel des résultats acquis dans un domaine particulier d'application dans la chimie des solides.

Ces résultats ne sont pas encore très développés car la « méthode des poudres » vient à peine d'être utilisée d'une manière systématique. Mais cet exemple prouvera, je crois, l'intérêt que l'on doit porter à cette nouvelle technique en raison surtout de la convergence des renseignements qu'il y a lieu d'espérer par l'application de méthodes de recherches variées et particulièrement nombreuses avec les solides : Effet Raman, Infra-Rouge, Rayons X... Il prouvera aussi l'importance de la différence de la structure chimique qui s'ajoute souvent à la différence de structure physique entre un cristal et le liquide correspondant.

- (1) KRISHNAN, *Ind. J. Phys.*, 1929, 4, 131. — (2) GERLACH, *Ann. der Phys.*, 1930, 5, 196. — (3) KRISHNAMURTI, *Ind. J. Phys.*, 1930, 5, 1. — (4) ANANTHAKRISHNAN, *Curr. Science*, 1930, 6, 131-132. — (5) CANALS et PEYROT, *X^e Congrès Int. Chimie*, Rome, 1938. — (6) F. J. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1394-1399. — (7) SIKKAR, *Ind. J. Phys.*, 1938, 8, 417. — (8) R. W. WOOD, *J. Chem. Phys.*, 1937, 7, 287. — (9) HARRISON, *Wavelength Tables*, Massachusetts Inst. of Technology John Wiley et Sons N. Y. — (10) CABANNES et ROUSSET, *Ann. de Phys.*, 1938, 19, 229-303. — (11) MENZIES et MILLS, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1935, 148, 407-422. — (12) CABANNES, *Comptes rendus*, 1938, 207, 700. — (13) GROSS et VUKS, *Nature Lond.*, 1935, 135, 100, 431, 998. — (14) KASTLER et ROUSSET, *J. de Phys.*, 1941, 11, 49-57. — (15) E. BRUN, *Les chaleurs spécifiques*, A. Colin, 1940. — (16) SIKKAR, *Ind. J. Phys.*, 1936, 10, 109-116. — (17) VUKS, *C. R. (Doklady) Ac. Sc.*, 1936, 1, 73; VUKS,

Act. Phys. Chim. U. R. S. S., 1937, 6, 11. — (18) SIKKAR et GUPTA, *J. Curr. Sc.*, 1937, 6, 614. — (19) GROSS et KOUMAROV, *Act. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1937, 6, 637-638. — (20) SIKKAR et GUPTA, *Ind. J. Phys.*, 1938, 18, 145. — (21) GUPTA, *Ind. J. Phys.*, 1938, 18, 355. — (22) VENKATESWARAN, *J. Curr. Sc.*, 1938, 6, 678. — (23) KASTLER et ROUSSET, *Journ. de Phys. et Radium*, 1941, 2, 49. — (24) MOUREU, MAGAT, WETROFF, *Comptes rendus*, 1937, 206, 276-278. — (25) A. VOLKRINGER, M^{me} FREYMAN, R. FREYMAN, *C. R.* 1939, 208, 1005. — (26) M^{lle} Dinah BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, 8, 60. — (27) ANAND et NARAIN, *Ind. J. Phys.*, 1939, 18, 159-165. — (28) JAGANATH GUPTA, *Ind. J. Phys.*, 1938, 18, 355 A. — (29) James HIBBEN, *J. of Chem. Phys.*, 1935, 3, 675. — (30) CANALS et PEYROT, *Comptes rendus*, 1938, 206, 1179. — (31) SANNIE et POREMSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1937, 4, 880. — (32) M^{me} DOUVILLE, MM. DUVAL et LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1942, 9, 675. — (33) PAULIN, *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1925. — (34) TSCHERNITZEP et KUSNEZOW, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939, 6, 256. — (35) F. J. TABOURY, *Comptes rendus*, 1942, 214, 764. — (36) TABOURY et BOUREAU, en cours de publication. — (37) P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1940, 7, 797-894. — (38) VARENTRAPP, *Handwort. d. Chem. von Liebig, Poggendorff und Woehler*, 4, p. 686. — (39) MORGAN et DREWS, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 1457. — (40) SIDGWICK, *Théorie électronique de la valence*, Oxford, 1927. — (41) HILBERT, WULF, HENDRICKS et LIDDEL, *Nature Londres*, 1935, 133, 147.

TABLE DES RAIES DU MERCURE

La table donne toutes les raies du mercure susceptibles d'être rencontrées avec les spectres Raman excités par les raies :

3650.3656.3668. — 4046.4078.4108. — 4339.4347.4388.

Elle fournit pour chacune d'elles la longueur d'onde arrondies au 1/10^e d'Angström l'inverse de la longueur d'onde et la « fréquence Raman » fictive calculée avec les principales excitations courantes.

La table donne en outre les raies du fer susceptibles de servir à des mesures dans la même région. Pour chacune d'elle la table donne les mêmes quantités que pour les raies du mercure. Celles-ci permettent le dépouillement rapide des clichés par interpolation simple. Les différences tabulaires utiles à cette opération ont été calculées. Il reste à déterminer dans chaque intervalle le coefficient de proportionnalité correspondant.

Dans les premières colonnes on trouve enfin divers renseignements relatifs à chaque raie. Ceux-ci sont extraits de la table de Harrison et sont désignés par les abréviations suivantes :

- Le degré d'ionisation de l'atome : I II ...
- *v* désigne celles des raies du mercure qui sont régulièrement observables.
- *q p o ... m l* ... sont les désignations vulgaires des principales raies du mercure.
- Une raie d'arc n'est pas signalée spécialement.
- Une raie d'étincelle est marquée de la lettre *é*.
- L'intensité est chiffrée d'après les mesures photométriques ayant servi de base à l'établissement des tables de Harrison.
- Une intensité marquée entre () désigne l'intensité de la raie obtenue dans le tube à décharge.
- La lettre *r* désigne une raie facilement renversable.
- L'absence de toute indication marque une raie non signalée dans les tables classiques.
- La lettre *W* désigne une raie large (wide)
- wh* — large et diffuse (wide and hazy)
- h* — diffuse (hazy)

Pour celles des raies qui ne sont pas données dans les tables classiques, aucune attribution n'est donnée; leurs longueurs d'onde ont été estimées à quelques dixièmes d'Angström près.

Fréquences Raman fictives ($\Delta \nu$, cm^{-1}) des raies du Fer et du mercure									
calculées pour les principales excitations									

Hg I	4832.2	20896	2248	2445	2806	2850	2503	2567	2547
Hg II	4855.7	20594	2350		2408	2452		2597	
Fe I	4878.2	20499						2625	
Hg I v	4883.1	20479	2465		2523			2704	
Hg I v	4880.3	20449	2495		2553			2886	
Hg I v	4896.9	20421	2523		2581			2926	
Hg I v	4916.0	20342	2602		2580			2968	
Hg I v	4960.3	20160	2784		2842			3012	
Hg II v	4961.9	20154	2790		2843			3104	3054
Hg I v	4970.1	20120	2824	507	2882			3151	
Hg I v	4980.6	20078	2866		2924			3228	
Hg I v	4980.8	20077	2867		2925			3389	3433
Hg I v	4982.5	20070	2874		2932			3447	
Hg I v	4991.5	20034	2910		2968			3517	
Fe I	5001.9	19992		2952		3010		3584	
Hg I v	5025.6	19898	8046		3104			3591	
Hg I v	5026.4	19895	3049	379	3107			3615	3636
Hg I v	5045.8	19818	3126		3184			3674	
Hg I	5088.7	19613		3331		3389		3688	
Hg I v	5102.4	19599	3345		3403				
Hg I v	5120.6	19529	3415		3473				
Hg I v	5128.5	19499	3445		3503				
Hg I v	5138.1	19462	3482	203	3540				
Hg I v	5140.1	19455	3489		3547				
Hg I v	5146.3	19431	3513		3571				
Fe I	5151.9	19410		3534	3592				
Hg I v	5162.2	19872	3572		3630				
Hg I v	5165.8	19358	3586		3644				

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 MARS 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société : M^{lle} CHEUTIN, MM. LOISIER et CLÉRIN.

Sont présentés pour être Membres de la Société :

M. Louis DOMAIN, ancien élève de l'École Polytechnique, Ingénieur des Services chimiques de l'État, 26, avenue Foch, Paris (16^e), présenté par MM. CABAUD et JACQUOT.

M. Claude HÉBERT, Ingénieur I. C. P., 160, rue Saint-Jacques, Paris, présenté par MM. JOLIBOIS et BOULLÉ.

M. Roger BALAS, Assistant chargé de travaux pratiques à l'Institut de Chimie de Toulouse, 17, rue Chevreul, Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. MIGNONAC et BEDOS.

Les plis cachetés n^{os} 535, 536, 539, 545, 549 et 573 déposés par la Société PROGIL ont été réenregistrés le 15 mars sous les n^{os} 861 à 866 pour une période de dix ans.

M. le chanoine PALFRAY donne lecture de la notice biographique suivante rédigée par le R. P. BELVAL sur notre regretté confrère, M. le chanoine COLIN :

Né le 1^{er} novembre 1880 à Bains-les-Bains (Vosges), Henri COLIN commença ses études au séminaire de Saint-Dié, se préparant au sacerdoce. Il les acheva à Lille et fut ordonné prêtre en 1904. Cependant il s'orientait vers les sciences et passait la licence ès sciences naturelles; la géologie surtout l'attirait alors.

Il vint à Paris en 1906, à l'Institut Catholique, où, comme étudiant, il prépara la licence ès sciences physiques, puis, sous la direction de G. BONNIER, entreprit sa thèse de doctorat qu'il soutint en 1911. Il ne devait plus quitter la maison des Carmes : Maître de conférences en 1910, professeur en 1921, toute sa carrière est partagée entre ses recherches et son enseignement que rien ne vint jamais interrompre, pas même une surdité qui s'accroissait d'année en année.

La betterave retient d'abord son attention; il étudie la saccharogénèse, les relations entre la richesse saccharine et les autres caractères de la racine; puis sans jamais cesser de s'occuper de la betterave, il mène de front de nombreux autres travaux; sur l'inuline et les plantes à fructosanes, sur les glucides des végétaux inférieurs, les algues rouges, notamment, d'où il retire le floridoside, sur la constitution des membranes végétales et la nature des matières pectiques, sur la génétique, sur les diastases...

Cette multiplicité de recherches ne l'empêche pas de publier plusieurs ouvrages, entre autres son volume *Les Diastases*, dont il venait de mettre au point le tome second.

Très vite, les milieux scientifiques et industriels ont reconnu sa compétence; plusieurs fois lauréat de l'Institut (1912, 1922, 1934), il devient successivement Membre de l'Institut international de la Betterave (1930), Membre du Conseil scientifique de l'Institut belge de la Betterave (1932), Membre du Conseil de la Société de Chimie biologique (1933), Vice-Président de la Société Botanique de France (1933), Vice-Président de l'Association des Chimistes de Sucrierie et Distillerie (1935).

En 1934, il est présenté en première ligne par le Muséum et l'Académie des sciences à la chaire de Physique végétale; mais, cette année-là même, la chaire fut supprimée.

Enfin, en 1937, l'Académie des sciences l'appelle dans son sein, rendant ainsi hommage à une belle carrière de savant.

Le dimanche 21 mars, il partait pour Louveciennes afin de récolter des plantes nécessaires à un travail en cours, quand la mort le frappa brusquement.

Dans cette église des Carmes, à l'ombre de laquelle il vivait depuis 1906, ses obsèques ont été célébrées le 24 mars 1943, au milieu de la foule émue et recueillie de ses collègues, de ses élèves et de ses amis, au premier rang desquels se distinguait une nombreuse délégation de l'Académie des sciences, groupée aux côtés de son président, M. Gabriel BERTRAND. M. Auguste CHEVALLIER a fait un lumineux exposé des travaux de l'abbé COLIN et a traduit les regrets de tous de voir si bruta-

lement interrompue une carrière de savant si féconde déjà et encore si pleine de promesses.

M. le PRÉSIDENT fait ensuite part du décès du professeur LEMARCHANDS :

Il y a quelques semaines décédait à Lyon, après une longue maladie qui n'avait cependant pas réduit son activité scientifique, notre confrère Marcel LEMARCHANDS.

Né en 1889, ingénieur diplômé de l'École de Chimie de Lyon, LEMARCHANDS s'orienta dès sa sortie de l'École, en 1907, vers une carrière universitaire.

Tour à tour préparateur à Lyon, puis à Grenoble, il passe en 1919 l'agrégation des sciences physiques, puis en 1926 sa thèse de doctorat ès sciences. Il est nommé la même année, maître de conférences, puis en 1936 titulaire d'une chaire de chimie à la Faculté des sciences de Lyon.

La thèse de LEMARCHANDS porte sur la séparation du calcium et du magnésium en milieu oxalique. Ulérieurement, LEMARCHANDS s'attaque à divers autres problèmes de chimie minérale : action du chlore et de l'oxygène sur les oxydes métalliques en vue d'expliquer l'« inertie chimique » de ces oxydes — recherches sur les composés d'addition obtenus par l'action des halogènes, du soufre et de ses homologues sur les oxydes alcalins ou alcalino-terreux et sur ceux de la série du cuivre — électrolyse ignée et surtension de l'hydrogène.

J'adresse ici, au nom de la Société Chimique, toutes nos condoléances à la famille de notre regretté confrère.

M. le chanoine L. PALFRAY présente, au nom de M. Georges IGOLEN, un travail sur la composition de l'essence de Lavandin.

La production de Lavandin, hybride naturel entre la lavande et l'aspic, a atteint en 1942 un chiffre record (140.000 kg d'essence), car il est devenu une matière première exclusivement nationale pour la préparation du linalol et de l'acétate de linalyle, du citral, du nérol, des ionones et des méthylionones.

Aucun travail sur la composition chimique de l'essence de lavandin n'a été publié jusqu'à présent.

L'auteur a pu identifier, dans une essence provenant de Riez (Basses-Alpes) les corps suivants :

l-linalol (phényluréthane, $F = 66^\circ$);
d-bornéol, $F = 203^\circ-204^\circ$;
Éthylamylcarbinol (allophanate, $F = 185^\circ$);
Géranol (allophanate, $F = 124^\circ$);
Eugénol (benzoate, $F = 70^\circ$);
Coumarine, $F = 68^\circ-69^\circ$;
et d-camphre, $F = 178^\circ$.

Sur les acides camphane-carboniques; par MM. Gustave VAVON et Charles RIVIÈRE.

Le magnésien du chlorhydrate de pinène d'Alep est constitué de 2 formes simples, bornylique $R\ Mg\ Cl$, isobornylique $R'\ Mg\ Cl$ et d'une forme double $R\ Mg\ R'$. Le gaz carbonique se fixe d'abord sur $R\ Mg\ Cl$ en donnant un acide droit, puis sur $R\ Mg\ R'$ et $R'\ Mg\ Cl$ en donnant un acide gauche.

L'action du bromure d'allyle est également sélective, ce qui permet d'éliminer $R\ Mg\ Cl$ sous forme d'allylcamphe et de carbonater le résidu. On obtient ainsi un acide fortement gauche qui, purifié par cristallisation, fond à $76^\circ-76,5^\circ$ $[\alpha]_{D,20} = -45^\circ$.

L'acide droit obtenu en tête de carbonatation $[\alpha]_{D,20} = +12^\circ$ fond mal $F. = 73^\circ-79^\circ$. C'est un mélange de 2 isomères $F = 75^\circ-76^\circ$ $[\alpha]_{D,20} = +7,4^\circ$ $F = 81^\circ$. $[\alpha]_{D,20} = +16^\circ$ qui conservent leur pouvoir rotatoire par dissolution dans les solvants neutres ou dans la soude.

On a ainsi 3 isomères là où les formules classiques en laissent prévoir 2 (1 bornylique et 1 isobornylique). On peut interpréter cette isomérisation supplémentaire par un empêchement stérique à la libre rotation de CO_2H autour de la valence qui le relie au cycle.

Un mémoire paraîtra au Bulletin.

Réactions chimiques en phases hétérogènes. Une notion nouvelle :

« Le volume équivalent », par Félix TROMBE et Marc FOEX.

Les réactions en phases hétérogènes (phase solide, phase liquide ou gazeuse) peuvent être freinées ou même totalement arrêtées par la formation de couches protectrices formées sur la surface du solide initial.

L'attaque de la silice par l'aluminium, puis les réactions des métaux fondus, sur la silice et différents oxydes, ont permis aux auteurs d'énoncer la règle suivante :

Si le rapport i' , entre le volume des produits fixes formés par la réaction, et le volume du solide initial qui leur a donné naissance, est supérieur à 1, la réaction reste généralement très superficielle et peut être totalement arrêtée.

Si i' est inférieur à 1, les fissures existant dans la couche fixe finale permettent à la réaction de se poursuivre en profondeur. La transformation totale de la substance solide initiale peut être ainsi obtenue.

La définition de cette règle ($i' > 1$ ou $i' < 1$) conduit à considérer les volumes des corps engagés ou produits dans une réaction.

Les auteurs proposent de donner à ces différents volumes le nom de *Volume équivalent*; celui-ci sera défini pour un corps composé ou un corps simple par le rapport du volume moléculaire ou atomique au nombre de liaisons de valences engagées dans la combinaison.

Les réactions en phases hétérogènes (solide-gaz) (solide-liquide) peuvent être classées, en réaction de fixation, de décomposition et de déplacement. De nombreux exemples montrent que, si il y a formation d'une phase fixe, l'évolution de ces différents genres de réaction est conditionnée par la valeur du rapport i' défini plus haut.

Les volumes équivalents de différents composés formés à partir d'un même élément, permettent de diviser les corps simples en deux groupes :

1° Les éléments susceptibles de donner des composés de volume équivalent inférieur à celui qui leur est propre (alcalin, alcalino-terreux, magnésium, europium, néoytterbium). L'oxyde, dans ce cas, correspond toujours au volume équivalent minimum;

2° Les éléments donnant des composés de volume équivalent toujours supérieur à celui qui leur est propre (cas général).

La connaissance des volumes équivalents des constituants et des produits d'une réaction en phases hétérogènes permet, lorsqu'elle est thermodynamiquement possible, de prévoir, d'une façon générale, son évolution.

Etude de la conductibilité électrique de la thorine, de la cérine et des mélanges thorine-cérine, en différents milieux, par M. Marc FORX.

La conductibilité électrique de la thorine (ThO_2) et celle de la cérine (CeO_2) croissent rapidement en fonction de la température. Dans de larges intervalles de température on peut appliquer l'équation $\rho = A e^{B/T}$ (ρ résistivité, T température absolue, A et B constantes). Pour des températures comprises entre 600°C et 1200°C la thorine est plus conductrice en milieu oxydant (O_2 , air), qu'en milieu neutre (N_2 , CO_2 , vide); la conductibilité est minimum en milieu réducteur (H_2 , CO). Ces différences s'expliqueraient par la présence d'un très léger excès d'oxygène dans la thorine placée en milieu oxydant. A des températures plus élevées (supérieures à 1400°C) la thorine devient plus conductrice en milieu réducteur (début de réduction) qu'en milieu neutre. La conductibilité de la cérine, entre 600°C et 1200°C est minimum en atmosphère oxydante, plus grande en milieu neutre (légère dissociation de l'oxyde), et croît encore beaucoup en présence d'un gaz réducteur (formation de $\text{Ce}^{2+}\text{O}^{2-}$). Contrairement à ce que l'on observe pour la plupart des mélanges d'oxydes, la conductibilité de la thorine, en atmosphère neutre ou oxydante, est diminuée par addition d'une petite quantité de cérine. On constate dans différentes conditions (surtout en milieu neutre) un maximum de résistivité pour le mélange thorine-cérine à 10/0 de CeO_2 (solution solide). Cette composition est sensiblement celle du manchon luminescent Auer, elle est aussi la plus favorable à la catalyse des réactions gazeuses (combinaisons de H_2 ou de CO avec O_2).

SÉANCE DU VENDREDI 9 AVRIL 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. DOMAIN, HEBERT, BALAS.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. Robert ROSSILLON, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 7 bis, rue Paul-Doumer, à Meudon (S.-et-O.), présenté par MM. BECK et TABUTEAU.

Structure, absorption et comportement chimique des dérivés acétylés des ortho hydroxyazobenzènes;

par M^{me} RAMART-LUCAS, M^{me} GRUMEZ et M. MARTYNOFF.

Après avoir résumé l'essentiel des recherches qui ont été poursuivies jusqu'ici afin d'établir la structure (encore si discutée) des acylhydroxyazoïques, c'est-à-dire de fixer si le groupe acyle est lié à l'O (I) ou à l'N (II), les auteurs ont montré que l'on peut aisément déterminer cette structure par l'analyse spectrale. Dans une précédente communication, ils ont exposé les recherches qu'ils ont effectuées sur les spectres d'absorption des produits d'acylation des *para*-hydroxyazobenzènes. D'après les résultats obtenus, ces composés possèdent la structure (I).



L'analyse spectrale des composés obtenus par acétylation de divers *ortho*-hydroxyazobenzènes, conduit également à leur attribuer la formule (I), contrairement à l'opinion de plusieurs savants.

La structure des dérivés *ortho*-acétylés étant ainsi établie, il resté à tenter d'expliquer les transformations intramoléculaires qui se produisent quand on les réduit, transformations qui ont été à la base des controverses concernant leur structure. On sait en effet que, par réduction, ces composés fournissent généralement quatre produits : (III), (IV), (V), (VI).



Si la formation des produits (III) et (IV), par réduction de l'ester (I), se comprend aisément, la présence d'aminophénol (V) et d'acétanilide (VI) ne peut s'expliquer que par une transformation intramoléculaire. Les auteurs discuteront le mécanisme de cette transformation.

Structure, absorption et transpositions intramoléculaires des dérivés acylés des ortho-hydroxynaphtalène-azo-benzènes;

par M^{me} RAMART-LUCAS, M^{me} GRUMEZ et M. MARTYNOFF.

Les recherches précédentes ont été étendues aux dérivés naphthaléniques. L'étude des spectres d'absorption de ces composés permet également de leur attribuer la constitution d'esters hydroxyazoïques (I).

Or, et contrairement à ce que l'on constate dans la série benzénique, il est à remarquer que, d'après leurs spectres, les combinaisons hydroxyazoïques libres se trouvent surtout sous la forme quinonehydrazone dans le mélange réactionnel. Il faut donc admettre ou bien que la vitesse d'acylation est plus grande avec le OH phénolique qu'avec le groupe NH et que l'équilibre se déplace rapidement en faveur de la forme hydroxyazoïque, ou bien encore que le composé N-acylé, s'il prend naissance, s'isomérise immédiatement.

La discussion concernant le mécanisme des transpositions intramoléculaires qui accompagnent la réduction de ces combinaisons est identique à celle qui a été exposée dans le cas des dérivés acylés des *ortho*-hydroxyazobenzènes.

Nouvelles mesures sur la vitesse absolue des ions dans les solutions aqueuses;
par M. J. CLERIN.

L'auteur emploie la méthode donnée par MM. P. JOLIBOIS, FER et LATEULADE fondée sur le déplacement de la surface de séparation de deux couches liquides lors de la cataphorèse des acides et des bases. Grâce à un montage à lampe on peut enregistrer le phénomène par photographie.

La méthode a pu être étendue aux sels contenant soit un acide faible (acétates), soit une base faible (sels ammoniacaux) et permet ainsi d'étudier les ions formés par des acides et par des bases insolubles.

Sur les stabilités variables des groupements organiques lors de la coupure thermique,
par M. G. PETIT.

L'ordre de départ des groupements organiques lors d'une dégradation varie suivant les conditions expérimentales. Il est possible d'expliquer ces variations de stabilité en admettant l'existence de deux effets antagonistes tendant, en fonction du nombre croissant d'atomes de carbone, l'un à augmenter la stabilité (facteur stérique), l'autre à la diminuer (facteur polaire). Ces considérations expliquent, en particulier, les variations de stabilité constatées par VON BRAUN pour le groupement méthyl dans la dégradation des sels et hydrates d'ammonium quaternaires.

L'une des conséquences est la critique de la théorie d'Ingold admettant l'existence d'un hydrogène mobile en bêta, au profit d'un hydrogène mobile en alpha.

Société chimique de France. Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 NOVEMBRE 1942.

Présidence de M. CHAMBON, Président.

Sur la dispersion de réfraction des hydrocarbures.

M. DŒUVRE communique ce qui suit :

La dispersion spécifique de réfraction apparaît, ainsi que l'a indiqué DARMOIS comme caractéristique de la famille à laquelle appartient un hydrocarbure. Pour les raies F et C de l'hydrogène, elle équivaut à l'expression constante $(n_F - n_C)/d$; divisée par l'invariant $(n_C - 1)/d$, elle conduit à la valeur $(n_F - n_C)/(n_C - 1)$ qui est, elle aussi, approximativement constante. Cette dernière forme, qui peut être considérée comme la dispersion spécifique relative de réfraction, se calcule sans exiger la connaissance de la densité, présente les mêmes caractéristiques que l'expression première, et peut servir à la diagnose de la série à laquelle se rattache un hydrocarbure.

Elle prend, suivant la classe des hydrocarbures, sous la forme $[n_F - n_C / (n_C - 1)] 10^4$, les valeurs moyennes ci-après : alcanes : 175; cyclanes : 177; alcènes : 213; cyclènes : 216; alcadiènes non conjugués : 246; hydrocarbures alléniques : 250; cycladiènes non conjugués : 241; alcadiènes conjugués : 368; cycladiènes conjugués : 320; alcyne : 200; hydrocarbures benzéniques (1^{er} termes) : 320.

Sur le dosage des mélanges d'acides ortho, pyro et métaphosphoriques, par MM. René PARIS et Jean ROBERT.

Après un bref examen critique des méthodes de dosage utilisées à cet effet, les auteurs proposent de résoudre le problème par analyse thermométrique. Cette méthode de calorimétrie simplifiée, dont le principe a été indiqué antérieurement dans un Mémoire au Bulletin (MONDAIN-MONVAL et PARIS, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1938, 5, 1641), fut appliquée à chacun des acides pris séparément, puis deux à deux, et enfin au mélange des trois. La courbe thermométrique (température en fonction du volume de base ajoutée) accuse des brisures nettes correspondant respectivement à la neutralisation : 1° Des acidités fortes (métaphosphate, pyrophosphate disodique, orthophosphate monosodique); 2° des acidités moyennes (pyrophosphate tétrasodique, orthophosphate disodique); 3° de l'acidité faible (orthophosphate trisodique). Les abscisses de ces trois brisures permettent de calculer très facilement les proportions des trois acides. Étant donnée l'allure rectiligne de chacune des portions de la courbe thermique (sauf au voisinage du point d'équivalence du phosphate trisodique où la partie arrondie peut d'ailleurs être corrigée par extrapolation graphique), le dosage est susceptible d'une précision de l'ordre de 1 à 1,5 0/0.

Les principaux avantages d'une telle méthode sont la rapidité (1/2 heure environ), la simplicité d'exécution et la possibilité d'opérer à aussi basse température que l'on veut, ce qui est particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit d'acides peu stables et s'hydratant, comme par exemple l'acide métaphosphorique, d'autant plus vite que la température est plus élevée.

Sur l'alumine activée et les facteurs qui modifient ses propriétés adsorptives,
par MM. AUMERAS et SOUEID.

Ces recherches ont été effectuées dans l'intention d'étudier les propriétés adsorptives vis-à-vis du tanin d'une alumine active, non calcinée. L'alumine utilisée était préparée de la façon suivante :

Des lames d'aluminium, préalablement dégraissées à la benzine, étaient traitées par une solution à 0,5 g 0/0 de bichlorure de mercure pendant 5 minutes. Le couple Al/Hg ainsi formé, après rinçage à l'eau distillée, était immergé dans 100 cm³ d'eau distillée, pendant 48 h. L'alumine obtenue était essorée, lavée à l'eau chaude, puis séchée dans une étuve à 100° C.

Au cours d'une série d'expériences, les auteurs ont observé qu'en ajoutant 0,1 g de différents sels dans les 100 cm³ du bain d'immersion, l'activité réactionnelle du couple Al/Hg sur l'eau et le pouvoir adsorbant de l'alumine pour le tanin étaient modifiés.

1° L'activité du couple Al/Hg sur l'eau, dépend surtout du cation du sel employé. Ce sont les sels de fer qui produisent la réaction la plus vive. Toutefois pour un même cation, on observe des différences d'activité réactionnelles qui proviennent de l'influence de l'anion, comme cela se produit pour les sels de calcium et pour ceux de magnésium.

Il convient de souligner l'influence du cation cuivre, qui, agissant en quelque sorte comme poison de la réaction, empêche toute attaque du couple par l'eau ;

2° En ce qui concerne le pouvoir adsorbant de l'alumine pour le tanin, les résultats trouvés indiquent que l'addition d'un sel métallique dans l'eau utilisée pour la préparation de l'alumine, diminue toujours le pouvoir adsorbant, qui reste, dans tous les cas, inférieur à celui obtenu avec l'alumine préparée dans l'eau distillée.

Dans une deuxième partie de leur travail, MM. AUMERAS et SOUEID ont étudié l'influence d'une concentration croissante en sels de fer dans le bain d'immersion.

1° L'activité réactionnelle du couple sur l'eau augmente avec la concentration de ces sels ; elle devient très vive pour une proportion de sel supérieure à 1 0/0 ;

2° Le pouvoir adsorbant de l'alumine pour le tanin diminue à mesure que la concentration en cation fer dans le bain d'immersion augmente. Cette diminution se produit brusquement pour de faibles concentrations, et varie peu par la suite. Il semble logique d'interpréter ce phénomène comme correspondant à une adsorption du sel par l'alumine.

Dans une troisième partie, les auteurs ont étudié l'influence de la concentration des différents sels contenus dans l'eau du Rhône.

En augmentant successivement la proportion de chacun de ces sels dans le bain d'immersion, on observe que la diminution du pouvoir adsorbant de l'alumine pour le tanin, est importante pour de très faibles quantités de sels ; elle garde sensiblement la même valeur lorsque la concentration de ces sels augmente.

Enfin, dans une dernière série d'expérience, les auteurs ont fait macérer de l'alumine réduite en poudre fine, dans des bains d'acide chlorhydrique de titres différents.

Pour l'acide chlorhydrique concentré, l'influence de ce traitement sur le pouvoir adsorbant de l'alumine est négligeable.

Pour des solutions diluées en acide chlorhydrique, variant de $\frac{N}{10}$ à $\frac{N}{10.000}$ le pouvoir adsorbant de l'alumine augmente légèrement et conserve sensiblement la même valeur, quel que soit le titre en acide chlorhydrique de la solution.

On peut admettre que, dans ce dernier cas, les impuretés provenant de l'aluminium, contenues dans l'alumine, sont éliminées. Cette élimination étant impossible avec l'acide chlorhydrique concentré, par suite des difficultés de filtration et de lavage.

SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1942.

Présidence de M. CHAMBON, Président.

Evolution spontanée des hypochlorites en solution, en fonction de la nature de la base et de la réactivité du milieu ;
par P. PIERRON.

On étudie parallèlement la vitesse d'évolution des hypochlorites de potassium, de sodium et de lithium en solution, et on constate qu'elle décroît fortement en

passant du premier au dernier; cette observation est valable quelles que soient les conditions de température, de concentration, d'alcalinité ou d'acidité.

On établit, en fonction de la réactivité de la solution (alcalinité ou acidité), les courbes représentatives de cette vitesse et de la quantité d'oxygène qui se dégage.

On souligne que la théorie actuelle de la décomposition des hypochlorites en solution ne permet pas d'expliquer tous les faits observés; on a montré par contre, en rappelant certaines propriétés des hypochlorites, — précédemment mises en évidence, — que ces observations sont parfaitement justifiées par la formation transitoire des peroxydes, formation qui est plus facile dans les solutions d'hypochlorites de potasse, que dans celles d'hypochlorites de lithium.

L'action simultanément dégradante et oxydante de ces peroxydes sur l'hypochlorite, éclaire plusieurs phénomènes qui ont été constatés, et qui ne sauraient être appliqués autrement.

On a cherché à déceler la présence de cas peroxydes.

Mesure des propriétés mécaniques des films de vernis, présentation d'appareils,
par MM. M. AUMÉRAS et G. BICHON.

Les auteurs donnent une définition de l'élasticité, de la plasticité et de la dureté des films de vernis. Ils indiquent que ces notions ont été trop souvent confondues ou insuffisamment précisées. Après avoir décrit différents appareils de mesure déjà employés dans l'industrie des vernis, ils présentent quelques appareils originaux, qu'ils ont conçus dans le dessein d'effectuer une étude systématique des propriétés mécaniques des films de vernis.

Le premier de ces appareils est destiné à la préparation rapide de films, parfaitement homogènes, et se prêtant à des essais comparatifs. Son principe repose sur l'emploi du mercure comme support provisoire, mercure qui est ensuite vidangé et remplacé par de l'air. La remarquable homogénéité des films ainsi préparés, leur obtention aux dimensions désirées, et la facilité de leur fixation, permet d'envisager leur utilisation, non seulement dans l'étude des propriétés mécaniques, mais encore dans celle de la diffusion, à travers de semblables membranes, des gaz, de l'eau et des électrolytes.

Le second appareil est une machine de traction, de grande sensibilité, munie d'un amplificateur optique permettant un enregistrement précis de la courbe : effort-extension du film. L'appareil se prête également à l'étude des cycles d'hystérésis, particulièrement importante dans le cas des vernis. Le principe de cet appareil est le même que celui de certains dynamomètres employés dans l'essai mécanique des fibres textiles, mais il diffère de ceux-ci par la possibilité d'étudier des allongements beaucoup plus grands, avec un jeu de forces plus variées.

Enfin, le dernier appareil, qui fait l'objet d'un brevet français, sert à suivre, avec une grande précision, l'action perforatrice sur le film d'une pointe d'acier. Un dispositif optique amplificateur donne l'enregistrement direct de la courbe : force-pénétration. L'interprétation des résultats fournit une mesure de la dureté du film. L'emploi de l'appareil conduit à d'intéressantes précisions sur l'évolution du film avec le temps, l'influence du séchage, etc... Enfin, il montre que les films se rangent en catégories (cassants, plastiques, élastiques) présentant chacune des courbes caractéristiques.

Les auteurs citent, en terminant, quelques exemples de résultats auxquels ils ont abouti.

Sur les polyhalogénures mixtes de potassium,
par M. M. AUMÉRAS et M^{lle} A. M. GUINARD.

Ce travail fait suite aux études entreprises déjà par l'un des auteurs, en collaboration avec M. A. RICCI (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 849), puis avec M^{lle} D. MARCHAND (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 202). Il a pour objet la recherche des polyhalogénures mixtes qui peuvent se former, *en phase liquide*, dans les solutions hydro-alcooliques d'iode et de chlorure, ou bromure de potassium. La méthode employée est la méthode dite « des variations continues ». La propriété physico-chimique choisie est la chaleur de mélange; l'étude de cette propriété s'étant montrée particulièrement fructueuse dans l'un des travaux sus-indiqués.

Les auteurs ont dressé les courbes expérimentales donnant les variations de la chaleur de mélange en fonction de la composition de mélanges, à proportions variables, de deux solutions hydro-alcooliques, équimoléculaires, d'iode et de chlorure, puis d'iode et de bromure de potassium.

Les concentrations des liqueurs d'iode et de chlorure étaient de 0,078 mol.-g par litre d'alcool à 70°, celles des liqueurs d'iode et de bromure de 0,14 mol.-g par litre d'alcool à 80°. Ces concentrations étaient imposées par la température des

expériences, 6° C. et les solubilités respectives de l'iode et de l'halogénure dans les mélanges eau-alcool. Ces solubilités varient, en effet, en fonction de la teneur en alcool, en sens inverse l'une de l'autre.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme il suit :

Pour les mélanges d'iode et de chlorure, la courbe expérimentale présente 3 maxima très nets correspondant à des valeurs du rapport : $\frac{I_2}{ClK}$ égales à $\frac{1}{2}$, 1 et 2 ; ce qui conduit à envisager l'existence des composés KCl_2I , ou KCl_2I , $KClI$, et $KClI_2$.

Pour les mélanges d'iode et de bromure, la courbe expérimentale ne comporte qu'un seul maximum, pour une valeur de $\frac{I_2}{BrK}$ égale à 1 ; ce qui conduit à admettre la formation du composé $KBrI_2$.

Les combinaisons précédentes, sauf $KClI$, et $KClI_2$, prévues cependant par la règle de formation des polyhalogénures de N. Rae, ont été isolées, à l'état solide, par différents auteurs. Par des mesures spectrographiques, P. Job a mis en évidence, en phase liquide, le composé $KBrI_2$.

Il résulte du précédent travail que la méthode des variations continues, appliquée à la détermination des chaleurs de mélange, est susceptible de fournir d'intéressantes précisions sur l'existence des polyhalogénures mixtes en solution.

Composition du Bureau pour l'année 1943.

Président : M. PRETTE,
Vice-Présidents : M. J. LICHTENBERGER et M. TRAVERS,
Secrétaire : M. COLONGE,
Trésorier : M. PIERRON.

Société Chimique de France. Section de Montpellier.

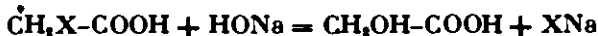
SÉANCE DU 19 DÉCEMBRE 1942.

Composition du Bureau pour l'année 1943 :

Président : M. BENEZECH,
Vice-Présidents : MM. DOLIQUE et REMY,
Secrétaire : M. PEYROT.

*Etude cinétique de la décomposition hydrolytique
des acides acétiques monohalogénés ;*
par MM. P. CRISTOL, C. BENEZECH et L. MERZER.

La réaction de décomposition hydrolytique d'un acide acétique monohalogéné par une solution alcaline est représentée par l'équation :



réaction théoriquement bimoléculaire mais dont la cinétique devra obéir aux lois des réactions monomoléculaires si la concentration d'une des substances réagissantes ne varie pratiquement pas au cours de la transformation.

Nous avons expérimenté avec des solutions d'acide acétique monohalogéné correspondant à une concentration de 0,2 g 0/00 d'halogène et avec des quantités de soude telles que le rapport des concentrations $\frac{[X]}{[HONa]}$ varie de 1/800 à 1/20.

Dans ces conditions, les différences de concentration avant et après la transformation ne dépassent pas

5,7 0/0 pour $CH_2Cl-COOH$
2,5 0/0 pour $CH_2Br-COOH$
0,1 0/0 pour $CH_2I-COOH$

On peut donc sensiblement admettre que :

$$[HONa] = \text{Constante}$$

La vitesse d'une telle réaction sera par suite exprimée par la relation :

$$V = K.[HH_2X-COOH]$$

Si 100 représente conventionnellement la quantité d'acide monohalogéné présente au début de la réaction, x le pourcentage décomposé à l'instant t , on a :

$$V = K.(100 - x) = \frac{dx}{dt}$$

équation qui donne après intégration :

$$(1) \quad K = \frac{1}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x} = \frac{2,32}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x}$$

d'où on déduit la constante K déterminée expérimentalement pour chaque valeur de x . Pour que la formule soit applicable il faut que les valeurs ainsi trouvées soient voisines, ce qui est effectivement le cas sauf pour les très fortes concentrations en soude (2N) et lorsque celles-ci correspondent à l'exacte neutralisation de l'acide considéré; dans le premier cas, la réaction est pratiquement instantanée, dans le second cas, la concentration est trop faible pour être considérée comme constante au cours de la transformation, la réaction ne se comporte plus comme monomoléculaire.

Les courbes d'hydrolyse $x = f(t)$ présentent à l'origine des pentes différentes, pentes qui s'expriment par le calcul de la dérivée (x'_t) . Or l'équation (1) s'écrit :

$$x = 100.(1 - e^{-Kt})$$

d'où $x'_t = 100 K. e^{-Kt}$ et $(x'_t)_0 = 100 K$.

c'est-à-dire que la variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en soude nous permet d'étudier les vitesses correspondantes d'hydrolyse.

Soit c la concentration en soude, l'expérience montre qu'en général on peut sensiblement écrire :

$$K = A.c$$

A étant une constante qui vaut :

$$\begin{array}{ll} 1,75 & \text{pour } CH_3I-COOH \\ 2,6 & \text{pour } CH_3Br-COOH \\ 0,16 & \text{pour } CH_3Cl-COOH \end{array}$$

On peut donc écrire dans ces conditions :

$$x = 100.(1 - e^{-Act})$$

Or il est possible de trouver deux nouvelles valeurs c' et t' telles que le degré d'hydrolyse soit le même, on pourra donc écrire :

$$x = 100.(1 - e^{-Ae't'})$$

Ces deux dernières équations divisées membre à membre nous conduisent à la relation :

$$c.t = c'.t'$$

Les différents degrés de l'hydrolyse des acides acétiques monohalogénés peuvent donc être représentées par trois réseaux d'hyperboles, c'est-à-dire qu'une hydrolyse déterminée peut être effectuée de plusieurs manières, pourvu que soit respectée la relation $c.t = c'.t'$.

Ces résultats sont vérifiés par nos données expérimentales qui seront ultérieurement publiées en détail.

Influence de l'acidité sur le coefficient de partage eau/éther des acides acétiques monohalogénés,

par MM. P. CRISTOL, C. BENEZECH et L. MERZER.

Au cours de l'étude d'une microméthode de dosage de l'acide monobromacétique, nous avons été amené à étudier l'extraction de cet acide par l'éther, c'est-à-dire son coefficient de partage eau/éther dans des conditions variables d'acidité. Il nous a, par la suite, paru intéressant d'étendre cette étude aux acides monochloracétiques et monoiodacétiques.

C'est l'exposé des résultats de cette étude qui fait l'objet de cette note.

Désignons par x le pourcentage d'acide acétique monohalogéné soluble dans

l'éther et par y le pourcentage soluble dans l'eau; nous désignerons par K le rapport $\frac{x}{y}$.

Appelons conventionnellement 100 la quantité d'acide expérimentée, on a :

$$y = 100 - x \text{ et } K = \frac{x}{100 - x} \quad (1)$$

D'autre part l'expérience montre que K varie avec la concentration c en SO_3H_2 du milieu :

$$K = f(c)$$

Si nous connaissons la forme de cette relation, nous pouvons, pour chaque concentration en SO_3H_2 , calculer K et, par suite, x puisqu'on peut écrire l'équation (1) :

$$x = \frac{100 K}{1 + K}$$

Le problème est donc ramené à déterminer la fonction $K = f(c)$.

Il est plus simple de chercher à déterminer la fonction inverse : celle-ci, en effet, est une fonction du second degré pour l'acide monochloracétique et l'acide monobromacétique et une exponentielle pour l'acide monoiodacétique. On montre qu'on arrive aux résultats suivants :

- 1) Pour l'acide monochloracétique : $K = \frac{9,2 \sqrt{c} + 0,15}{2,4 \sqrt{c} + 1}$ et $x = \frac{61,3 \sqrt{c} + 1}{0,77 \sqrt{c} + 0,077}$
- 2) Pour l'acide monobromacétique : $K = \frac{6 \sqrt{c} + 0,1}{-0,52 \sqrt{c} + 1}$ et $x = \frac{58,2 \sqrt{c} + 1}{0,58 \sqrt{c} + 0,1}$
- 3) Pour l'acide monoiodacétique : $K = 4109 C + 9$ et $x = \frac{4109 C + 9}{4109 C + 10}$

La concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par ces formules est satisfaisante.

Si d'autre part on considère les valeurs de K en l'absence de SO_3H_2 , valeur qui ne peuvent être déduites de ces relations inapplicables aux limites, et si on envisage les constantes de dissociation de ces trois acides, on obtient les résultats suivants :

	Coefficient de partage	Constante de dissociation
Pour $\text{CH}_3\text{Cl-COOH}$	1	150×10^{-4}
Pour $\text{CH}_3\text{Br-COOH}$	1,3	150×10^{-4}
Pour $\text{CH}_3\text{I-COOH}$	2,6	75×10^{-4}

Ce qui montre que le produit de ces deux grandeurs est pratiquement constant pour les trois acides.

Un mémoire détaillé indiquant l'ensemble de nos résultats et nos conditions expérimentales paraîtra au Bulletin.

Etude de la précipitation des molybdates de strontium en fonction du pH et dosage de l'acide molybdique sous forme de molybdate de strontium, par Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE.

Le mémoire paraîtra au Bulletin.

Dosage des molybdates complexes de strontium, par Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE.

Le mémoire paraîtra au Bulletin.

Préparation des molybdates de potassium par voie humide en milieu de pH variable, par GUITER.

Le mémoire paraîtra au Bulletin.

Remarque sur la classification périodique des éléments suggérés par des préparations de sels par voie sèche ou humide, par CARRIÈRE et GUITER.

Le mémoire paraîtra au Bulletin.

Etude de l'obtention de la bouillie cuprique par électrolyse du nitrate de sodium,
par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

L'étude du brevet Amigues n° 731347 pour l'obtention de l'hydroxyde cuivrique par électrolyse, en employant le nitrate de sodium comme électrolyte, a conduit CARRIÈRE et RAYNAUD à effectuer des électrolyses avec le nitrite de sodium. Dans le procédé Amigues, en effet, l'hydrogène ne se dégage pas à la cathode, mais réduit le nitrate en nitrite. On utilise une anode en cuivre et une cathode en fer distantes de 2 centimètres, l'intensité étant de l'ordre de 6 ampères par décimètre carré.

Il ne se forme que de l'hydroxyde cuivrique, mais la quantité de cuivre dissoute est supérieure à celle qui correspond à la production d'un sel cuivrique. Le cuivre a, en effet, été attaqué, pour deux tiers environ, sous forme de nitrite cuivrique (NO_2), Cu et pour un tiers sous forme de nitrite cuivreux. La formation de nitrite cuivreux ne paraît pas avoir été déjà mentionnée. Le nitrite cuivreux, sel d'acide et de base faibles, subit l'hydrolyse en donnant de l'hydrate cuivreux et de l'acide nitreux.



L'acide nitreux engendré agissant comme oxydant, transforme aussitôt l'hydrate cuivreux en hydrate cuivrique qui précipite.



On observe un dégagement d'oxyde azotique qui concorde avec ces réactions. La liqueur anodique reste neutre.

L'alcalinité créée à la cathode s'accorde également avec cette production d'hydrate cuivrique, ayant une autre origine que l'action de la soude sur un sel de cuivre. Le dosage de l'alcalinité obtenue fait apparaître que l'hydrogène qui ne s'est pas dégagé, a réduit le nitrite de sodium selon l'équation :



Dans le brevet Amigues, la concentration de l'électrolyte est maintenue et le nitrate est régénéré, en supprimant l'alcalinité créée par l'électrolyse par des additions successives d'acide nitrique.

Sur la pyrolyse des sélénates de quelques métaux de la série magnésienne,
par MM. R. DOLIQUE et J. GENOIS.

L'analogie de comportement des dérivés du soufre et du sélénium ne se poursuit pas quant au mécanisme de la pyrolyse lorsque l'on compare les sulfates et les sélénates des métaux de la série magnésienne.

M^{lle} MARCHAL (*Thèse Doct.*, Paris, 1925) avait montré que pour les sulfates des métaux suivants : Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Mg, la réaction de pyrolyse se traduisait par la coexistence de deux phénomènes équilibrés, d'équations $\text{SO}_4\text{M} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{OM}$ et $\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + 1/2 \text{O}_2$, faisant apparaître comme produit intermédiaire l'anhydride sulfurique, mais jamais le sulfite correspondant.

Dans la série sélénénique, au contraire, on voit se former transitoirement un sélénite par une réaction ($\text{SeO}_4\text{M} = \text{SeO}_3\text{M} + 1/2 \text{O}_2$) qui n'est pas réversible (au moins pour des pressions d'oxygène inférieures à 5 atm.), ce qui explique les tentatives infructueuses de LENHER et WECHTER (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1522) relativement à la préparation des sélénates en question par grillage des sélénites.

Les sélénites, à leur tour, sont décomposés selon l'équation $\text{SeO}_3\text{M} \rightleftharpoons \text{SeO}_2 + \text{OM}$. La réaction est réversible et l'expérience confirme les résultats d'ESPIL (*Thèse Doct.*, Paris, 1911) sur la synthèse des sélénites par action de l'anhydride sélénieux sur les oxydes métalliques.

Les tensions de vapeur à l'équilibre n'ont pu être déterminées, mais une étude des bilans de pyrolyse permet un classement des sélénates par ordre de difficulté croissante de décomposition par la chaleur. Les conclusions ci-après se dégagent de cette étude qu'un mémoire ultérieur précisera :

1° Les sélénates sont plus sensibles que les sulfates correspondants à l'action de la chaleur;

2° A l'exception des sélénates de cuivre et de zinc, les sélénates étudiés se classent dans le même ordre que les sulfates;

3° Les températures pour lesquelles les sélénates disparaissent totalement du milieu réactionnel sont les suivantes : SeO_4Ni (400°), SeO_4Co (500°), SeO_4Mn (500°).

SeO₃.Cu (avant 550°), SeO₃.Zn (avant 600°), SeO₃.Cd (avant 700°), SeO₃.Mg (avant 750°);

4° Le séléniate de manganèse, comme le sulfate, s'écarte des sels des autres métaux par l'apparition de l'oxyde Mn₂O₃ au lieu de l'oxyde OMn.

Sur la détermination de la température de transformation allotropique du sélénium par la mesure de la polarisation de la lumière diffusée,
par Roger DOLIQUE, Pierre PEYROT et Georgette RIETY.

On prépare des suspensions de Se dans l'eau chlorhydrique par réduction de l'acide sélénieux par du métabisulfite de sodium (à la concentration de 0,2 mg de SeO₃.H₂ pour 100 cm³).

On éclaire les suspensions par un faisceau de lumière naturelle (constitué par les radiations jaunes et vertes de l'arc au mercure) et on mesure la polarisation de la lumière diffusée à 90° du faisceau incident.

Pour des températures de préparation du Se voisines de 15°, la lumière est peu dépolarisée; le facteur de dépolarisation (1) $\rho = i/I$ est égal à 1/10 environ.

Si l'on augmente la température de préparation, le facteur de dépolarisation croît très brusquement au voisinage de 99°, température pour laquelle la lumière diffusée est presque totalement dépolarisée ($\rho = 1$).

Pour des températures supérieures à 99° le facteur de dépolarisation devient plus grand que l'unité ($i > I$); c'est l'inverse de ce que l'on observe habituellement dans les suspensions (2).

Si l'on prend une suspension de Se préparée à la température de la salle (pour laquelle $\rho = 0,10$) et qu'on la chauffe au voisinage de 100°, le facteur de dépolarisation devient supérieur à l'unité.

Cette inversion brusque de la polarisation ne peut s'expliquer que par une transformation allotropique du Se. En portant sur un graphique les facteurs de dépolarisation en fonction des températures, on détermine que la température de transformation est égale à 99°.

Monoamides (d + l) méthyldiglycoliques,
par MM. Pierre VIELES et Gustave GASQUET.

Des deux monoamides (d + l) méthyldiglycoliques isomères, une seule a pu être obtenue cristallisée, par le procédé suivant : action de NH₃ sec sur l'anhydride en solution dans l'éther anhydre; séparation immédiate du sel ammoniacal de l'acide-amide, action du nitrate de plomb sur une solution alcoolique de ce sel, filtration du sel de Pb et traitement de ce dernier par SH₃. L'acide amide cristallise de sa solution aqueuse : F = 80°. Étant donné son mode de préparation, ce composé est considéré comme l'*amidoéthane-oxy-2-propanolique* :

Les procédés, qui semblaient devoir conduire à l'autre mono-amide n'ont fourni que des mélanges incristallisables.

L'*acide-anile* correspondant :



F. = 98°, a été obtenu par action de l'aniline sur une solution benzénique de l'anhydride; déshydraté par le chlorure d'acétyle, il fournit le (d + l) *méthyldiglycolylanile* :



(1) P. PEYROT, *Ann. de Phys.* (11), 1938, 9, 835.

(2) E. CANALS et P. PEYROT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 759.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 JANVIER 1943.

Présidence de M. PRETTE, Président.

Sur la préparation des glycols α -biterliaires acétyléniques vrais.

MM. J. COLONGE et G. BERNARD traitent par l'acétylène, sous une pression d'un kg, les dérivés sodés des α -hydroxycétone (R, R_1) C(OH)-CO-CH₃, formés par l'action de deux molécules d'amidure de sodium, en milieu étheré ou benzénique. Après hydrolyse, les auteurs obtiennent les glycols



Exemple :

Diméthyl-3.4 pentyne-1 diol-3.4 $E_{10} = 91^\circ-93^\circ$
 Diméthyl-3.4 hexyne-1 diol-3.4 $E_{10} = 108^\circ$
 Méthyl-3 éthyl-4 hexyne-1 diol-3.4 $F = 42^\circ, E_{17} = 106^\circ-108^\circ$
 Tétraméthyl-3.4.5.5 hexyne-1 diol-3.4 $E_{10} = 104^\circ-107^\circ$
 Méthyl-3 propyl-4 heptyne-1 diol-3.4 $F = 60^\circ-70^\circ, E_{10} = 119^\circ$

La fonction acétylénique vraie est mise en évidence à l'aide de la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

L'étude des propriétés de ces glycols est poursuivie.

. . .

Sur la protéine du virus de la maladie à polyèdres (grasserie) du ver à soie.

MM. P. DESNUELLE, CHANG CHI TAN et Cl. FROMAGEOT font une communication qui sera publiée ultérieurement.

Sur la spécificité optique de l'homocystéine désulfurase.

M. P. DESNUELLE fait une communication dont le résumé paraîtra dans un autre recueil.

SÉANCE DU 20 FÉVRIER 1943.

Présidence de M. PRETTE, Président.

Action du soufre sur l'oxyde de cuivre. par MM. Marcel LEMARCHANDS et Ladislav SCHWARTZ.

Le soufre se fixe sur l'oxyde de cuivre comme sur les autres oxydes basiques pour former un composé d'addition de formule CuOS.

Les auteurs en donnent le mode de préparation, l'analyse et quelques propriétés physiques et chimiques. Ainsi s'établit la généralisation de l'action des oxydes basiques sur les métalloïdes divalents.

Quelques notions sur les échangeurs d'ions, leurs méthodes de synthèse : quelques applications.

M. P. AUSTERWEIL fait une intéressante conférence sur ce sujet.

Société chimique de France. Section de Lille.

SÉANCE DU 5 FÉVRIER 1943.

Bureau pour l'année 1943 :

Président : MM. l'abbé Alfred LEMAN,
Vice-Présidents : Albert LESPAGNOL et Félix FRANÇOIS,
Secrétaire : André MICHEL.

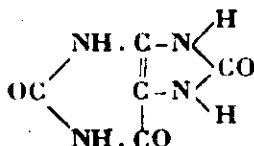
 β -Naphтол-sulforicinique.

M. Justin MUELLER signale qu'il a obtenu des solutions parfaites de β -naphтол en milieu aqueux grâce à l'addition de *sulforicinate de soude et d'ammoniaque* de pH = 7,1.

Il compare les composés azolques qu'on peut obtenir avec la solution sulforicinique de β -naphтол sodique, et avec une solution alcoolique de β -naphтол; il présente à ce sujet quelques expériences.

Acide urique et urates; par Ed. JUSTIN-MUELLER.

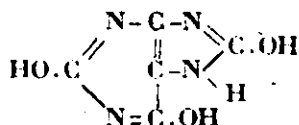
La formule de constitution de l'acide urique, généralement admise est celle établie par Médicus :



Cette formule fut expérimentalement confirmée par E. Fischer (*Ann.*, **215**, 253) qui en définit spécialement la chaîne carbonique — C = C — C = ainsi que les quatre groupes NH.

Le caractère acide de ce corps n'étant pas nettement marqué par la formule de Médicus; on admit assez facilement que les hydrogènes salifiables étaient ceux des groupes imines. Toutefois ces 4 hydrogènes étant égaux entre eux, une explication des différents sels que forme l'acide urique n'est pas réalisable par cette théorie.

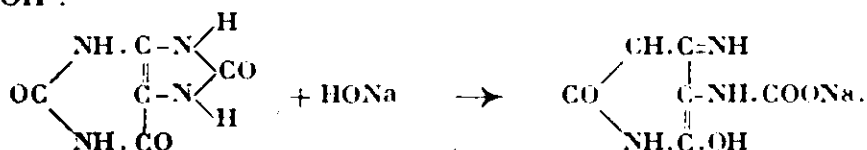
On admit plus tard (Kossel et peut-être déjà Médicus) que l'acide urique est un *anhydride interne* pouvant former deux formes tautomères *lactame* et *lactime* :



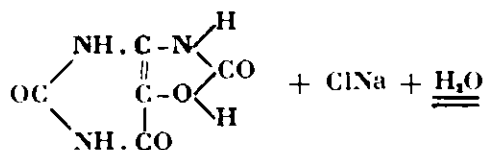
Cette formule nous donnerait un urate tribasique, alors qu'avec un *fort excès* d'alcali caustique nous n'obtenons qu'un sel bibasique et qu'avec un alcali *carbonaté* on ne peut obtenir qu'un urate monobasique.

Les formules émises ne paraissent donc pas être à même d'exprimer les différents sels basiques de l'acide urique.

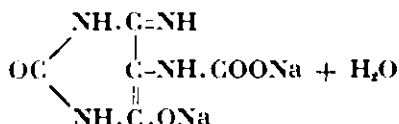
Par contre en faisant agir une solution diluée d'un alcali caustique sur l'acide urique, celui-ci se dissout en formant d'abord un sel monobasique. Or, en se dissolvant l'acide urique, anhydride interne, s'hydrate en subissant une transposition moléculaire en un sel monocarboxylique avec formation d'une fonction lactime C.OH :



Par addition d'acide, (l'acide carboxylique libre n'existant pas) il y a déshydratation en *reformant* l'anhydride interne:

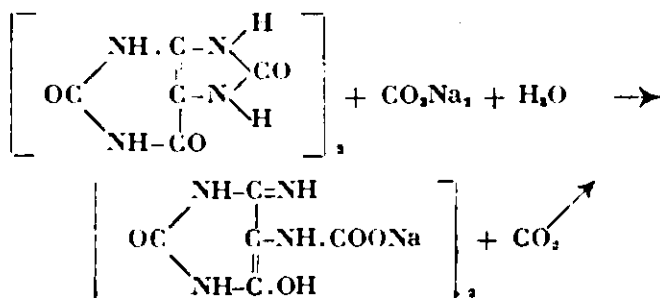


En présence d'un excès d'alcali caustique la fonction lactime est saturée :



en formant un urate bibasique.

En faisant intervenir un alcali carbonaté il ne se forme *qu'un* sel primaire, l'hydrogène de la fonction lactime étant indifférent vis-à-vis d'un alcali carbonaté :



Conclusion. — L'exposé ci-dessus indique aisément la formation des différents sels de l'acide urique. En chimie organique des cas semblables ne sont pas rares. à ne citer que *les sels* de l'acide *o*-aminophénylacétique qui, à l'état libre, est instable et se transforme, en se libérant, en *anhydride interne*.

Contribution à la préparation et à la détermination du spectre Raman de quelques dérivés du méthane;

par M^{lle} M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS.

1° CHF Cl Br.

Il a été préparé suivant la méthode de SWARTS. Le spectre décrit par GLOCKLER et LEADER comporte 11 raies. Un travail récent de LECOMTE en supprime deux : 658 cm⁻¹ et 1062 cm⁻¹. La raie 658 cm⁻¹ est une raie de combinaison. Mais la fréquence 1062 cm⁻¹ correspond à la liaison C-F que nous avons observée dans tous les composés fluorés du méthane. Elle est donc à conserver. Par contre, la fréquence 735 cm⁻¹ est une fréquence de combinaison.

Les 9 raies du spectre sont bien toutes polarisées comme le prévoit la théorie;

2° CHF Br₂.

Il a été préparé suivant la méthode de SWARTS par action du fluorure d'antimoine sur le bromoforme en présence d'un peu de brome. Cet auteur opérant dans un appareil en platine avait un très bon rendement. Dans un appareil en pyrex le rendement n'est que de 30 0/0. On constate un dégagement abondant de SiF₄.

Nous avons trouvé les 3 raies qui manquaient dans le spectre décrit par GLOCKLER et BACHMAN, ce sont : 1063 cm⁻¹, 1166 cm⁻¹, 1293 cm⁻¹.

Parmi les 9 raies trouvées, 6 sont polarisées et 3 dépolarisées comme le prévoit la théorie;

3° CH₂Cl Br.

Nous avons mis au point un nouveau mode de préparation : il consiste à traiter, par une solution alcaline d'anhydride arsénieux, CH Cl Br₂.

Le rendement est d'environ 30 0/0. Le produit obtenu est très facile à purifier.

Nous avons trouvé la raie qui manquait au spectre décrit par BACHER et WAGNER.

Parmi les 9 raies trouvées, 6 sont polarisées et 3 dépolarisées comme le prévoit la théorie.

La comparaison du spectre de CH₂Br₂, CH₂ClBr et CH F Br, permet une attribution correcte des 9 fréquences de CH₂Br₂.

Sur le dosage du glucose par acétylation pyridinique;
par M. A. LEMAN.

Pas plus qu'avec un mélange à 330/0 d'anhydride acétique, la technique classique, d'acétylation pyridinique ne conduit, avec un mélange à 50 0/0, à un résultat exact dans le cas du glucose; on obtient des taux de 95 0/0 dans des acétylations de 30 à 45 minutes.

L'auteur démontre que le glucose, d'abord totalement et rapidement pentaacétylé — en 10 minutes avec le mélange à 50 0/0 — perd ensuite une partie de ses groupements acétyle dans l'action de l'eau à 100° pendant 15 minutes. Des essais effectués sur du pentaacétate préparé antérieurement montrent que l'eau seule, à 100° pendant 15 minutes, ne provoque pas cette désacétylation, tandis qu'elle a lieu avec une solution de pyridine N/10. — Cette désacétylation n'est probablement pas une simple hydrolyse du groupement acétyle du carbone pseudo-réducteur, mais elle aurait lieu dans une réaction de condensation.

Pour éviter cette cause d'erreur, il suffit de décomposer l'excès d'anhydride par addition de 25 cm³ d'eau froide; des essais systématiques ont montré en effet qu'en présence de pyridine le dosage de l'anhydride acétique peut s'effectuer rapidement par HONa, avec virage de phthaléine, sans avoir besoin d'hydrolyser au préalable à l'ébullition.

Quant au pentacétate formé, les points de fusion très variés, de 95° à 125°, ainsi que les produits de recristallisation dans l'alcool, montrent qu'il se forme un mélange d' α et de β , en proportions qui varient selon des lois difficiles à déterminer.

Méthode de microdosage de l'arsenic;
par A. LESPAGNOL, R. MERVILLE et M^{lle} WERQUIN.

Les auteurs apportent une modification aux dosages utilisant l'action de l'iode sur l'arsenic en milieu alcalin.

Le procédé qu'ils préconisent consiste à précipiter l'arsenic par le réactif de Bougault; à le séparer par centrifugation, à faire agir sur l'arsenic une liqueur surchargée en iodure de potassium en présence d'acide chlorhydrique concentré et à titrer l'excès d'iode par l'hyposulfite de sodium.

En opérant ainsi on peut considérer qu'un atome d'arsenic correspond exactement à trois atomes d'iode. La transformation en iodure d'arsenic et en anhydride arsénieux consomme en effet la même quantité de métalloïde et l'oxydation en acide arsénique ne peut troubler le dosage puisque, en milieu acide et chargé en iodure, l'acide arsénique libérerait une quantité d'iode égale à celle qui lui a donné naissance.

Les résultats obtenus, surtout sur de petites quantités, sont très satisfaisants et susceptibles d'applications biologiques et toxicologiques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 29. — Contribution à l'analyse élémentaire quantitative. — I. Microdosage volumétrique du Chlore et du Brome dans les composés organiques; par René GRANGAUD (10.10.42).

L'auteur étudie une méthode volumétrique de microdosage du chloré et du brome dans les composés organiques. Après minéralisation de la substance organique, le chlore ou le brome est déplacé par agitation avec une solution d'iodate d'argent. On dose les ions IO_3^- libérés. La précision est la même qu'en gravimétrie et la sensibilité très grande.

En microanalyse élémentaire, les méthodes volumétriques de dosage du Chlore et du Brome restent d'exécution délicate ou possèdent un domaine d'application restreint. C'est pourquoi les méthodes de référence demeurent les méthodes gravimétriques de Pregl (1) auxquelles il n'a été apporté que des perfectionnements de détail (2) (3).

Il était donc intéressant de rechercher pour le microdosage du Chlore et du Brome dans les composés organiques une méthode volumétrique qui, tout en possédant le degré de généralité et de précision des méthodes pondérales soit d'exécution simple et rapide.

La méthode que nous avons élaborée repose sur le même principe que celle utilisée par Sendroy (4) pour le dosage du Chlore dans les liquides biologiques. Toutefois notre technique qui doit répondre à des exigences précises, particulières à l'analyse élémentaire, s'écarte notablement de celle de cet auteur. A notre connaissance, aucune méthode similaire n'a, jusqu'ici, été employée en microanalyse organique quantitative.

Principe de la méthode. — Si on agite une solution de chlorure avec une suspension d'iodate d'argent, l'halogénure d'argent, plus insoluble que l'iodate d'argent, précipite. En même temps est libérée dans la solution une quantité d'ions IO_3^- équivalente à la quantité d'halogène précipitée. La réaction s'effectue selon l'équation :



Les ions IO_3^- libérés peuvent être dosés et servir par conséquent à la détermination directe du Chlore initialement présent dans la solution. Il en est de même s'il s'agit non plus de Chlore mais de Brome.

La réaction mise en jeu est particulièrement avantageuse puisque la détermination iodométrique de l'iodate en milieu acide conduit à doser six atomes d'iode par ion IO_3^- libéré, donc par atome de Chlore et de Brome précipité.

Considérations théoriques et vérifications expérimentales préliminaires. — Le calcul théorique du rapport de la concentration finale $[\text{IO}_3^-]_f$ en ions iodiques à la concentration initiale $[\text{Cl}^-]_i$ en ions Chlore, s'effectue en appliquant la loi d'action de masse et en considérant que, à l'équilibre les petites quantités de chlorure d'argent et d'iodate d'argent qui demeurent en solution sont entièrement dissociées. En effectuant le calcul, on trouve que, en milieu neutre et à 25°, ce rapport $\frac{[\text{IO}_3^-]_f}{[\text{Cl}^-]_i}$ est égal à l'unité pour une concentration initiale en Chlore de 3 milli-équivalents par litre. Il devient égal à 1,0021 pour $[\text{Cl}^-]_i = 2,5$ m. eq. et à 0,9990 pour $[\text{Cl}^-]_i = 3,5$ m. eq. par litre. Ce qui revient à dire que, entre ces limites, la détermination des ions IO_3^- libérés fournit une mesure directe de la concentration initiale en Chlore.

En réalité la réaction (1) doit s'effectuer non pas en milieu neutre mais en milieu légèrement acide afin d'éviter l'action perturbatrice possible du CO_2 . Il était donc nécessaire de vérifier que l'acidification ménagée n'augmente pas sensiblement la solubilité de l'iodate d'argent. Pour une concentration en acide nitrique égale à N/50, la solubilité de l'iodate d'argent augmente de moins de 0,03 milli-molécules par litre dans les conditions du dosage, ce qui est pratiquement négligeable.

En fait, nos contrôles nous ont montré que en milieu nitrique correspondant à une concentration voisine de N/50, le rapport $\frac{[\text{IO}_3^-]_f}{[\text{Cl}^-]_i}$ reste effectivement égal à l'unité pour des concentrations initiales en Chlore variant de 2,5 à 3,5 m. eq. par litre. Le bromure d'argent étant encore plus insoluble que le chlorure, il était à prévoir que les concentrations initiales en Brome pourraient varier dans un intervalle

plus large sans que le rapport $\frac{[IO^-]}{[Cl^-]}$ s'écarte de l'unité : l'expérience nous a en effet montré qu'il était impossible de déceler une variation appréciable de ce rapport pour des concentrations en Brome comprises entre 2,5 et 5,0 m. eq. par litre.

Enfin, pour pouvoir opérer le dosage sur la totalité de la solution iodique et se libérer ainsi des erreurs de mesures de volumes introduites par le prélèvement d'une partie aliquote, il convenait de trouver un liquide permettant le lavage du précipité sans provoquer de dissolution d'iodate d'argent. Des essais effectués avec des mélanges hydroalcooliques ont montré que de l'alcool à 95° additionné du tiers de son volume d'eau distillée remplissait cette condition.

Ces considérations théoriques et ces vérifications expérimentales préliminaires ont permis d'élaborer la technique suivante dont la description détaillée sera précédée de celle des réactifs nécessaires.

Réactifs.

1. — Solution de carbonate de soude : On prépare une solution saturée de carbonate de soude pur dans l'eau distillée bouillante. La solution est versée encore chaude dans un flacon émeri dont le rodage a été légèrement paraffiné afin d'éviter que le bouchon ne se scelle.

2 cm³ de cette solution additionnée d'acide nitrique concentré et de solution de nitrate d'argent ne doivent manifester aucune opalescence après un séjour de 10 minutes au bain-marie bouillant.

Si la solution de carbonate ainsi obtenue ne satisfaisait pas à cet essai, on la préparerait alors selon le procédé préconisé par Pregl (1) d'après Reinitzer.

2. — Solution de bisulfite préparée selon Pregl (1).

3. — Perhydrol pur.

4. — Acide nitrique pur environ 2 N.

5. — Iodate d'argent préparé selon Sendroy (4) (5) : on dissout 23 g d'iodate de potassium et 18 g de nitrate d'argent pour analyse respectivement dans 600 et 400 cm³ d'eau distillée. Dans la solution d'iodate on fait arriver goutte à goutte la solution de nitrate d'argent en agitant constamment. On décante sur entonnoir de Buchner et on lave le précipité trois fois par décantation puis on l'entraîne sur le filtre où on le lave avec environ 12 fois 100 cm³ d'eau distillée pour lui enlever l'excès d'iodate. On continue les lavages jusqu'à ce que des portions de 10 cm³ de filtrat additionnées de 2 cm³ de SO₂H, N/1 et de quelques cristaux de KI libèrent des quantités égales d'iode. Après séchage sous vide à la température ordinaire et dans l'obscurité le sel est pulvérisé et conservé dans un flacon brun bouché émeri.

6. — Alcool à 95°.

7. — Alcool dilué : deux tiers d'alcool à 95° et un tiers d'eau distillée.

8. — Acide sulfurique environ normal.

9. — Solution fraîchement préparée d'iodure de potassium à 10 0/0.

10. — Thiosulfate N/50 : se prépare chaque jour par dilution d'une solution N/10. Pour vérifier le titre de la solution diluée on pèse à 0,001 mg près 5 à 6 mg d'iodate de potassium que l'on dissout dans 10 cm³ d'eau distillée. On ajoute 2 cm³ de solution de IK et 10 cm³ d'acide sulfurique environ N/1, puis on dose l'iode libéré à l'aide de la solution de thiosulfate N/50. On termine le dosage en présence d'empois d'amidon.

11. — Empois d'amidon à 1 0/0.

Mode opératoire.

Pesée de la substance et minéralisation. — On pèse à 0,001 mg près 3 à 5 mg de substance soit en nacelle de platine soit en ampoule scellée selon Pregl (1) suivant que le corps à analyser est solide ou liquide.

La combustion s'effectue de façon classique dans le tube à spirale de Pregl-Soltys (2). Les détails de technique et les prescriptions à observer pour cette minéralisation sont décrits dans Pregl-Roth (2).

Précipitation de l'halogénure d'argent. — Lorsque la combustion est terminée on enlève les manchons de toile métallique, la nacelle et les catalyseurs de platine du tube à combustion. On rince alors le tube de la manière suivante qui se rapproche de celle décrite par Friedrich (3) : on verse dans le gros tube à essai qui protège la pointe du tube à spirale 9 cm³ d'eau distillée et 1 goutte de solution de bisulfite. On aspire le liquide dans le tube à combustion puis on le laisse écouler lentement dans une capsule de platine de 50 cm³ de capacité. On recommence avec 10 puis 11 cm³ d'eau distillée, ces deux derniers rinçages s'effectuant sans addition de bisulfite. On rince enfin l'intérieur du tube avec 2 à 3 cm³ d'eau distillée versés par l'embouchure et la paroi externe de la partie effilée avec quelques gouttes d'eau. Les liquides de rinçage réunis dans la capsule et additionnés de 11 gouttes de perhydrol pur destiné à oxyder le sulfite sont évaporés au bain-marie bouillant jusqu'à un volume d'environ 5 cm³.

On verse alors goutte à goutte de l'acide nitrique 2 N jusqu'au moment préci

où l'effervescence provoquée par le dégagement de CO_2 cesse de se produire, puis on ajoute encore 11 gouttes d'acide (1). On transvase le liquide dans une éprouvette graduée bouchée émeri, on rince la capsule à quatre reprises avec 1 cm³ d'eau distillée et on verse les liquides de rinçage dans l'éprouvette. Avec de l'eau distillée on amène la solution à un volume tel que l'halogène s'y trouve à une concentration voisine de 3 milliéquivalents par litre.

Si la substance pesée renferme par exemple 1,06 mg de Cl ou 2,4 mg de Br le volume de la solution sera porté à 10 cm³. (Pour fixer le volume convenable, il suffit de connaître seulement l'ordre de grandeur de la concentration en halogène puisque celle-ci, rappelons-le, peut varier de 2,5 à 3,5 m. eq. dans le cas du Chlore et de 2,5 à 5,0 m. eq. par litre dans celui du Brome sans qu'il en résulte une erreur appréciable dans le dosage).

On ajoute au liquide environ 50 mg d'iodate d'argent que l'on prélève à la pointe d'une microspatule. Cette quantité est largement suffisante mais un excès ne gêne pas. On bouche alors l'éprouvette avec le plus grand soin et on agite vigoureusement pendant deux minutes. On laisse reposer quelques secondes, on débouche l'éprouvette et, à l'aide d'un compte gouttes on rince le rodage du bouchon et du goulot avec 1 cm³ d'alcool dilué. Par une agitation légère on évite que l'alcool ne se superpose au contenu de l'éprouvette ce qui risquerait d'entraîner à la surface de contact des deux liquides une précipitation partielle de l'iodate dissous. Le contenu de l'éprouvette est ensuite filtré.

Filtration. — Le mode de filtration est semblable à celui utilisé pour le dosage gravimétrique des halogènes selon Pregl (1): le liquide à filtrer est aspiré par siphonnage sur le tube filtrant dont la plaque frittée est recouverte d'une couche d'amiante moyennement serrée de 2 mm d'épaisseur. Mais comme c'est le filtrat et non le précipité qu'il importe ici de recueillir quantitativement, le dispositif classique de filtration automatique a été légèrement modifié: le filtrat est recueilli dans une fiole d'Erlenmeyer de 100 cm³ obturée par un bouchon de caoutchouc à deux trous. Dans l'un est engagé le tube filtrant, dans l'autre passe un tube de verre coudé à angle droit qui relie le système à la trompe à vide.

La filtration s'effectue à une vitesse de 11 gouttes à la seconde; le siphon ne doit, à aucun moment être enfoncé de plus de 2 à 3 mm au dessous de la surface libre du contenu de l'éprouvette. Lorsque tout le liquide a été siphonné, on rince soigneusement l'éprouvette avec 1 cm³ d'alcool dilué, puis deux fois avec 1 cm³ d'alcool à 95°. On siphonne chaque liquide de rinçage, on enlève le siphon et on lave les parois du tube filtrant avec 1 cm³ d'alcool à 95° que l'on joint par aspiration aux liquides précédents.

Dosage. — On débouche la fiole d'Erlenmeyer, on y verse 2 cm³ de solution de IK et 10 cm³ de $\text{SO}_2\text{H}_2\text{N}_2$. On attend une minute avant de doser au thiosulfate N/50 l'iode libéré. Vers la fin du dosage on ajoute V gouttes d'empois d'amidon, et, entre les dernières gouttes de thiosulfate on ménage des intervalles de 10 à 15 secondes.

Calcul. — La formule suivante donne le pourcentage en halogène de la substance analysée:

$$\log (\text{halogène}) = \log F + \log (\text{cm}^3 \text{ thiosulfate N-50}) + \text{colog (substance pesée)}$$

pour Cl	F = 0,1182	log F = 0,7262
pour Br	F = 0,2664	log F = 4,2553

Exemples d'analyses.

p-dichlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (P.M. = 146,94); pesé: 8,157 mg.

Cl calculé: 48,26 trouvé: 48,80

bromoforme CHBr_3 (P.M. = 252,76); pesé: 3,508 mg.

Br calculé: 94,85 trouvé: 94,92

Conclusions. — Libérée de toute mesure de volume à l'exception de la titration finale, cette méthode volumétrique de microdosage du Chlore et du Brome dans les composés organiques possède une précision au moins égale à celle des méthodes gravimétriques car le titre de la seule liqueur utilisée est déterminé avec une grande exactitude avant chaque série de dosages par une simple pesée d'iodate de potassium. Elle est en outre d'une très grande sensibilité puisque 0,01 cm³ de thiosulfate N/50 correspond à 0,001182 mg de Chlore (1,182 γ) et à 0,002664 mg de Brome (2,664 γ). Elle est enfin très rapide et son exécution ne demande aucun matériel spécial.

(1) F. PREGL, *La microanalyse organique quantitative*. Trad. d'après la 2^e éd. par G. Welter. Les Presses universitaires de France, 1923. — (2) F. PREGL, *Die quantitative organische Mikroanalyse* 4^e Aufl. bearb. v. H. Roth J. Springer éd. 1935. — (3) A. FRIEDRICH, *La pratique de la microanalyse organique quantitative*. Trad. par A. Lacourt, Dunod éd., 1930. — (4) J. SENDROY, *J. Biol. Chem.*, 1937, 120, 335. — (5) J. SENDROY Jr., *J. Biol. Chem.*, 1939, 127, 483.

(1) Nous avons vérifié que la concentration relativement élevée en nitrate de sodium qui en résulte n'a pas d'influence décelable sur la valeur du rapport $\frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{Cl}^-]}$

**N° 30. — Étude à 24° du système MoO_3 , Na_2O , H_2O ;
par Jean BYE (10.10.42).**

L'étude de ce système démontre l'existence des phases solides stables suivantes : molybdate neutre anhydre, à solubilité non congruente; molybdate neutre hydraté, bimolybdate, trimolybdate et tétramolybdate, tous les quatre à solubilité congruente; cristaux mixtes d'hexamolybdate di et monosodique, à solubilité non congruente.

Elle met en outre en évidence les phases solides métastables suivantes : paramolybdate, anhydride molybdique, monohydrate et dihydrate molybdiques.

De nombreux molybdates de sodium ont été décrits. Ceux dont l'existence paraît certaine sont les suivants :

- MoO_3 , Na_2O et ses hydrates à 2 et 10 H_2O ;
 7 MoO_3 , 3 Na_2O , 22 H_2O (1), (2), encore représenté par la formule :
 12 MoO_3 , 5 Na_2O , 38 H_2O (3) (4);
 2 MoO_3 , Na_2O , 6 H_2O (3) ou 5 H_2O (7);
 3 MoO_3 , Na_2O , 7 H_2O (1);
 4 MoO_3 , Na_2O , 7 H_2O (1) ou 6 H_2O (5) (6).

On a décrit en outre des molybdates de sodium plus acides se rattachant à deux séries :

a) Série des sels très solubles :

- 8 MoO_3 , Na_2O 0,17 H_2O ou 15 H_2O (9);
 10 MoO_3 , Na_2O 0,21 H_2O (10).

b) Série des sels très peu solubles :

- 6 MoO_3 , Na_2O 0,6 H_2O (3), 8 MoO_3 , Na_2O 0,4 H_2O (10)
 10 MoO_3 , Na_2O 0,7 H_2O (11) ou 6 H_2O (12) et 12 H_2O (10)
 16 MoO_3 , Na_2O 0,9 H_2O (10)

Les auteurs qui ont décrit ces molybdates se sont davantage attachés à rechercher les conditions expérimentales nécessaires pour préparer un sel de composition fixée à l'avance qu'à étudier comment variait la composition du produit obtenu en fonction des conditions expérimentales. C'est ce qui m'a incité à entreprendre l'étude d'un isotherme du système ternaire MoO_3 . Na_2O . H_2O .

J'ai choisi la température de 24°, assez voisine des températures ambiantes habituelles. Au cours de cette étude, la température du thermostat a varié entre 24°,04 et 24°,23, autour d'une température moyenne de 24°,14.

A. — Méthodes d'analyse des solutions et des restes.

La prise, après pesée, est introduite dans un ballon jaugé de 100 cm^3 où on la dissout (reste) ou la dilue (solution). On fait les différentes opérations analytiques sur une partie aliquote (en général 20 cm^3).

Lorsque les solutions sont trop diluées, la prise est pesée et titrée directement. Dans ce cas, on ne peut effectuer que deux des trois opérations analytiques décrites ci-dessous :

- a) *Dosage de MoO_3 libre ou de HONa libre* : par acidimétrie;
 b) *Dosage de MoO_3 total* : par précipitation à l'état de molybdate de plomb. La prise est d'abord neutralisée, si elle est fortement alcaline, puis additionnée d'un tampon acétique plus riche en acide acétique qu'en acétate de sodium (environ 10 g d'acide acétique pour 1 g d'acétate). On porte à l'ébullition et on ajoute lentement un excès de nitrate de plomb 0,1 M en maintenant l'ébullition. Dans ces conditions, le précipité est facile à recueillir et à laver sur un creuset de Gooch en verre fritté n° 4. On le pèse après un séjour d'une heure à l'étuve à 120°.

Ce dosage peut être fait sur la même prise que le dosage a;

- c) *Détermination du résidu sec* : par évaporation à l'étuve dans une capsule de platine, puis fusion. Cette méthode ne donne de bons résultats que si le résidu est plus acide que le bimolybdate et moins acide que le tétramolybdate. En effet, les résidus les moins acides sont hygroscopiques, parce qu'ils contiennent du molybdate neutre anhydre. On pourrait les peser en vase clos, mais ce serait une complication supplémentaire que l'on peut éviter en fondant à l'avance dans la capsule une quantité suffisante de tétramolybdate de sodium.

Si au contraire le résidu est moins acide que le tétramolybdate, il perd de l'anhydride molybdique lorsqu'on le fond. On peut éviter cette cause d'erreur en fondant à l'avance dans la capsule une quantité suffisante de bimolybdate de sodium.

Je n'ai en général utilisé que deux des trois méthodes : soit le couple a, b, soit le couple a, c. Pour certains points, et notamment pour les analyses couplées de solu-

tions et des restes, j'ai utilisé les trois méthodes à la fois afin de recouper les résultats.

Enfin, j'ai séparé les phases solides par essorage, lavage à l'eau, puis à l'alcool à 50 0/0 et à l'alcool. L'essorage est poursuivi jusqu'à disparition de l'odeur d'alcool. La phase solide ainsi séparée est analysée par la méthode de Péchard (13) (séparation de MoO_3 à l'état de chlorhydrate et pesée du chlorure de sodium résiduel).

B. — Equilibres stables.

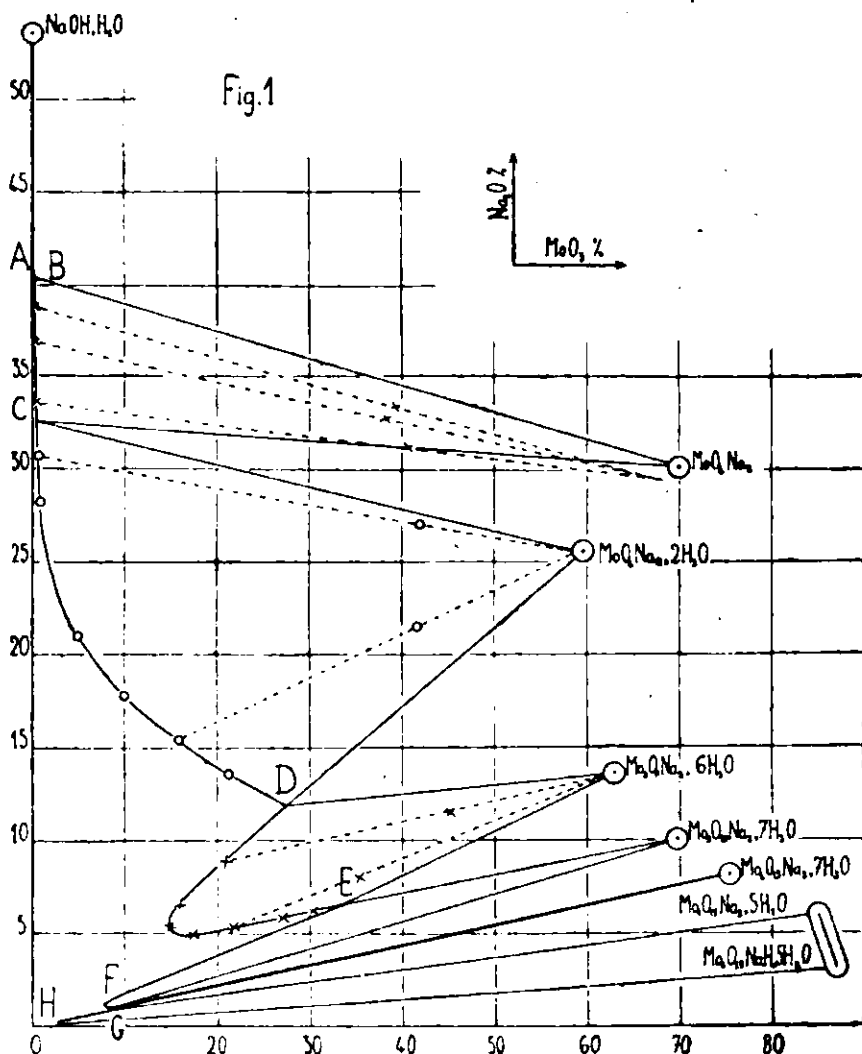
Les équilibres les plus stables obtenus sont représentés par la figure 1. J'ai porté en abscisses la concentration de MoO_3 en grammes pour 100 g de solution saturée et en ordonnées la concentration de Na_2O . On obtient ainsi la courbe ABCDEFGH. La partie DEF est représentée à plus grande échelle, en trait plein, sur la figure 2, et la partie FGH à plus grande échelle encore sur la figure 3.

Le diagramme comprend 7 branches :

AB, très courte, le long de laquelle se dépose l'hydrate $\text{HONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

BC, presque confondue avec l'axe des ordonnées, indiquant la solubilité du molybdate neutre anhydre, à solubilité non congruente.

CD, correspondant à l'hydrate $\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à solubilité congruente.



DE, correspondant au bimolybdate $2\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, à solubilité congruente.

FG, très courte, indiquant la solubilité du tétramolybdate $4\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, à solubilité vraisemblablement congruente. Le point de transition G est pratiquement confondu avec la solubilité congruente du tétramolybdate.

GH, le long de laquelle se déposent des cristaux de composition variable. Cette composition varie entre les deux limites :



La courbe GH est une droite passant par l'origine et, le point G étant pratiquement confondu avec la solubilité congruente du tétramolybdate, la composition de la solution saturée est toujours celle du tétramolybdate. Je n'ai pas tracé la courbe GH jusqu'à l'origine. L'effet au-dessus d'une certaine concentration en

de l'ordre de 2 0/0, il se forme des suspensions colloïdales qui doivent être considérées comme étrangères au système ternaire étudié.

La nature des phases solides a été déterminée par examen microscopique et par la méthode des restes.

Le *molybdate neutre anhydre* se présente sous forme de petits octaèdres réguliers, tout à fait semblables aux cristaux d'alun. Comme on le voit sur la figure 1, la méthode des restes conduirait à le considérer comme légèrement hydraté, ou légèrement basique. Il est probable que, pendant la centrifugation et les manipulations qui suivent, le reste absorbe un peu d'eau. Il doit aussi absorber un peu d'anhydride carbonique, et le carbonate formé précipite, étant donnée la forte concentration de la soude. Ces deux causes d'erreur se conjuguent pour incliner la droite solution reste vers le bas.

Le *dihydrate du molybdate neutre* cristallise en feuillets rhombiques dont l'angle aigu est de 77° ou 78°. On les identifie facilement au moyen d'une chambre claire, en les faisant coïncider avec un dessin déjà obtenu. La méthode des restes (fig. 1), ainsi que l'analyse de la phase solide séparée, confirme la formule depuis longtemps établie de ce corps.

Le *bimolybdate* cristallise difficilement. Il n'apparaît spontanément qu'après des durées d'agitation de l'ordre d'une semaine, et dans des solutions assez peu acides (voisines du point de transition métastable molybdate neutre-paramolybdate : voir plus loin. Les cristaux formés sont très petits et leur examen microscopique ne peut pas conduire à une identification. La méthode des restes leur assigne la composition $2 \text{ MoO}_3, \text{ Na}_2\text{O}, 6 \text{ H}_2\text{O}$, ainsi que l'analyse de la phase solide séparée. Ce résultat confirme l'analyse de Rosenheim (3).

Le bimolybdate est très peu soluble dans les solutions concentrées de molybdate neutre : le début de la branche DE est pratiquement confondu avec la droite OD.

Le *trimolybdate* s'identifie facilement au microscope : aiguilles très fines, dont la longueur atteint souvent plusieurs dixièmes de millimètre. Aux forts grossissements, les bords paraissent légèrement dentelés. Les aiguilles sont souvent groupées en gerbes. La méthode des restes vérifie bien qu'il s'agit d'un trimolybdate mais ne permet guère d'en déterminer l'hydratation, étant donné le peu d'ampleur de la branche EF (voir fig. 2). Pour déterminer l'eau d'hydratation, j'ai préparé le sel par la méthode classique qui consiste à ajouter à une solution de molybdate neutre la quantité théorique d'acide chlorhydrique. Après 48 heures d'agitation, j'ai séparé les deux phases par centrifugation. Le dosage de l'ion Cl^- dans le reste permet de déterminer la quantité de liqueur mère retenue par les cristaux. J'ai ainsi trouvé pour la composition du sel :



L'analyse de la phase solide séparée m'a donné :



La composition du sel correspond donc bien à la formule généralement admise, comportant 7 molécules d'eau de cristallisation.

Le *tétramolybdate* se présente en très petits cristaux non identifiants au microscope. La méthode des restes indique bien qu'il s'agit d'un tétramolybdate, mais ne renseigne pas sur son hydratation. J'ai essayé d'appliquer la même méthode que pour le trimolybdate. Mais, même après dix jours d'agitation, je n'ai obtenu comme phase solide que le trimolybdate. Par contre, en agitant du tétramolybdate pendant 4 jours avec une solution de chlorure de sodium 2 fois normale, j'ai obtenu une phase solide ne contenant pas de trimolybdate. L'analyse du reste et de la solution conduit à la formule :



en accord avec la formule à 7 H_2O admise par Travers et Malaprade (1). Par contre, l'analyse de la phase solide séparée par la méthode indiquée plus haut donne seulement 5,90 H_2O , valeur en accord avec la formule à 6 H_2O donnée par Rosenheim (3). Il est probable que l'action de l'alcool et l'essorage entraînent une légère déshydratation du produit.

Le long de la branche GH précipitent des sels de composition variable. Ces précipités sont cristallisés d'une manière confuse et non identifiants au microscope. L'équilibre stable ne s'établit pas toujours spontanément. Si l'on utilise comme constituant acide le monohydrate molybdique, l'équilibre s'établit spontanément après 4 jours d'agitation. Par contre, si l'on emploie l'anhydride ou le dihydrate, l'équilibre stable ne s'établit qu'après amorçage. La méthode des restes ne m'a pas paru commode, car les restes sont très difficilement solubles. Aussi ai-je appliqué la méthode des ensembles. Les ensembles sont de deux sortes :

a) Des masses connues d'eau, de monohydrate molybdique et de tétramolybdate de sodium ;

b) Une masse connue d'eau et une masse connue d'un sel de la série. Ce sel a été préparé en ajoutant à une solution concentrée de molybdate neutre de sodium (35 g dans 50 cm³ d'eau) la quantité théorique d'acide chlorhydrique nécessaire pour former un octomolybdate. Le mélange a été agité 2 jours après amorçage. La composition du sel obtenu a été déterminée par la méthode de Péchard, qui donne le résultat suivant :

$$\text{Na}_2\text{O} : 5,73 \text{ 0/0} \quad , \quad \text{MoO}_3 : 84,73 \text{ 0/0}$$

On constate (fig. 2) que les droites solution-ensemble sont divergentes. Nous avons donc vraisemblablement affaire à une série de cristaux mixtes, et la méthode ne permet pas de déterminer le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Il faut extraire la phase solide. Il ne saurait être question de l'essorer et de la laver, le lavage devant en général modifier sa composition. Le lavage donne d'ailleurs une solution colloïdale. La centrifugation donne une substance ayant l'aspect de l'écume de lait. En la laissant sécher sur un papier-filtre on obtient un conglomerat à surface lisse, ayant l'aspect de la cire, mais aisément pulvérisable. La poudre est blanche, avec des reflets jaune-vert. En analysant cette poudre, on obtient des résultats variables quant à la soude, mais assez constants quant à l'eau. Ces résultats sont représentables par la formule :



Voici quelques valeurs de α et de n pour divers précipités :

$\alpha = 0,89$	0,75	0,71	0,23
$n = 5,33$	4,76	4,70	5,47

On peut donc admettre que $n = 5$, mais en précisant qu'il ne s'agit là que d'un ordre de grandeur. Cette formule étant admise, on peut calculer α pour chaque couple ensemble-solution. J'ai tracé un diagramme (fig. 4) en portant en abscisse la concentration en MoO_3 0/0 et en ordonnées le coefficient α de la formule. Les croix (précipitation) se rapportent aux ensembles du type a. Les cercles (dissolution) aux ensembles du type b. On constate que les points expérimentaux s'alignent assez mal sur la ligne brisée théorique tracée sur le diagramme. Cependant, l'allure générale est respectée. On sait que les équilibres relatifs à des cristaux mixtes s'établissent très difficilement.

C. — Branche du paramolybdate.

La branche IJ indiquant la solubilité du paramolybdate est représentée en pointillés sur la figure 2. Les équilibres correspondants ont été obtenus en agitant un excès de paramolybdate avec des solutions de molybdate neutre. Ces équilibres persistent pendant plusieurs jours si la solution est moins acide que le point de transition J entre le paramolybdate et le trimolybdate, et si l'on n'est pas trop près du point de transition I entre le paramolybdate et le molybdate neutre. Pour obtenir le point situé au delà de J, représentant la solubilité du paramolybdate dans l'eau pure, je n'ai agité le mélange que pendant 4 heures. Tous mes essais pour prolonger la courbe au delà de ce point ont échoué, le trimolybdate apparaissant en moins de 2 heures.

Pour obtenir le point I et le point voisin, je n'ai également agité le mélange que pendant 4 heures.

Les cristaux de paramolybdate sont faciles à identifier au microscope. Ce sont des polyèdres présentant des faces rectangulaires, hexagonales et octogonales. Les faces octogonales ont 4 côtés perpendiculaires, les 4 autres faisant avec les premiers un angle voisin de 24°. Ces faces, lorsqu'elles sont perpendiculaires à l'axe du microscope, s'identifient facilement à la chambre claire. On peut les obtenir très bien formées en précipitant une solution étendue de paramolybdate par une grande quantité d'alcool : le sel précipite alors en minces feuillets octogonaux.

La méthode des restes confirme les formules admises pour le paramolybdate, mais ne permet pas de choisir entre la formule de Delafontaine, en 7 MoO_3 , et la formule de Rosenheim en 12 MoO_3 . Par contre, l'analyse de la phase solide séparée n'est compatible qu'avec la formule de Delafontaine, comme l'on peut s'en rendre compte en discutant les résultats de Péchard (13).

Pour faire cette analyse, il faut d'abord déshydrater le sel à l'étuve, puis pulvériser le produit aggloméré obtenu avant de le soumettre au courant d'acide chlorhydrique. Faute de prendre cette précaution, le sel, qui fond avant de se déshydrater, donne un bloc sur lequel le courant de ClH agit difficilement.

La même précaution est d'ailleurs nécessaire avec le bimolybdate, qui fond également avant de se déshydrater.

Le tableau suivant représente les résultats de l'analyse. Les deux premières lignes correspondent aux résultats de Péchard.

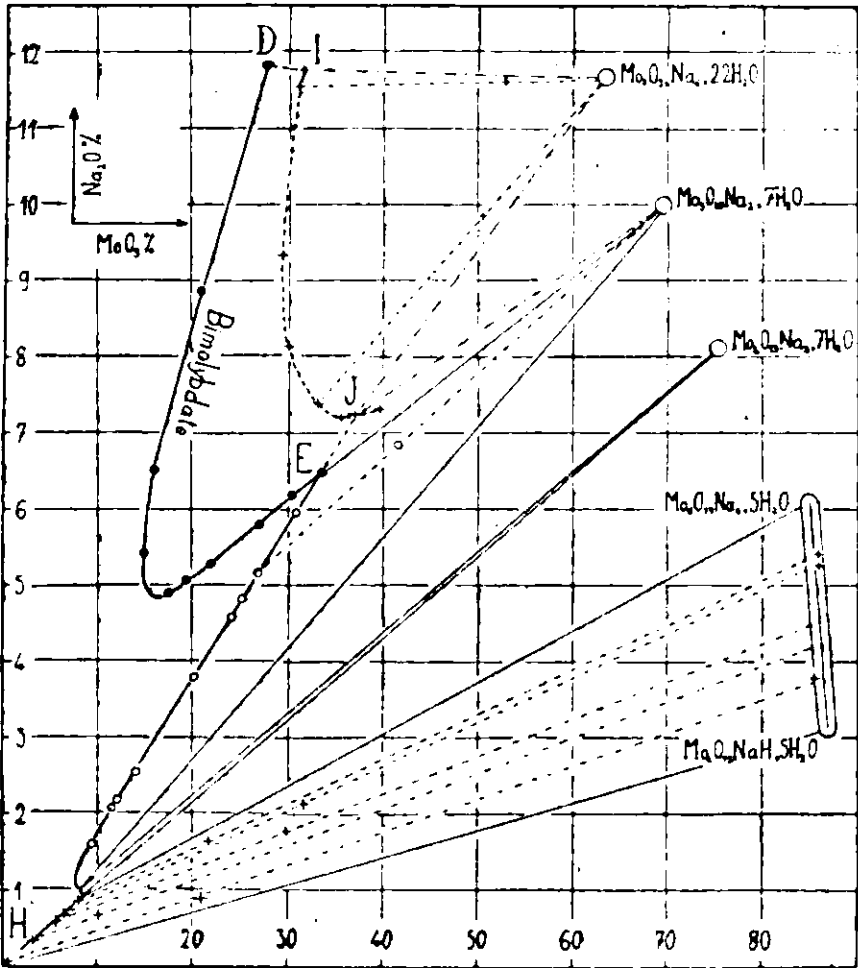
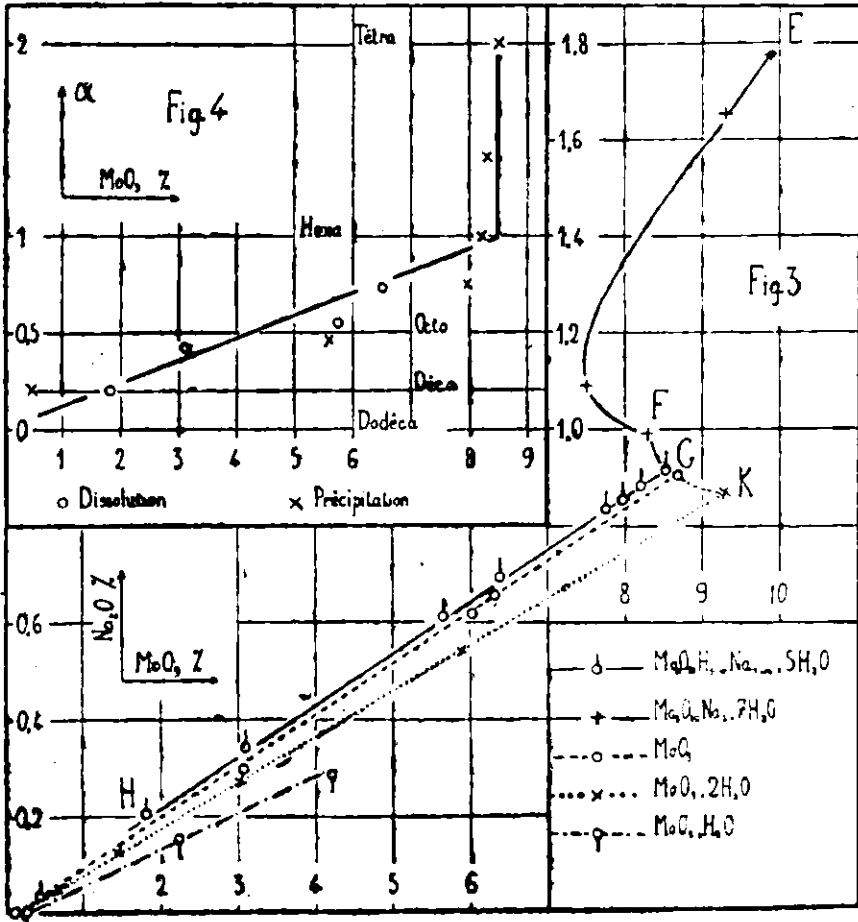


Fig. 2



Poids de paramolybdate anhydre	Poids de ClNa	Théorie pour Delafontaine	Théorie pour Rosenheim
1,8262	0,889	0,3896	0,8805
2 0653	0,6061	0,6069	0,5925
2,2936	0,6724	0,6738	0,6580

On voit que le poids de ClNa est égal, à un milligramme près, à la valeur théorique exigée par la formule de Delafontaine, alors que l'écart atteint 14 mg avec la formule de Rosenheim. Il faut donc admettre pour le paramolybdate la formule :



Le dosage de l'eau sur la phase solide séparée m'a donné $21,8 \text{ H}_2\text{O}$.

D. — *Équilibres métastables dans la région très acide.*

Ces équilibres sont représentés sur la figure 3. Les phases solides correspondantes sont, par ordre de stabilité croissante :

$\text{MoO}_3, \text{H}_2\text{O}$, *monohydrate blanc*. Se présente sous forme de prismes incolores striés. Je n'ai pas pu tracer sa courbe de solubilité jusqu'au point de transition avec le tétramolybdate. Dès que la concentration devient trop grande, l'équilibre stable apparaît. Par contre, les équilibres relatifs aux deux espèces suivantes paraissent indéfiniment stables en l'absence de germes.

$\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, *dihydrate jaune*. Prismes quadrangulaires jaunes terminés par une pyramide. On aperçoit aussi des feuilletts rhombiques jaunes paraissant provenir d'un clivage parallèlement à une face de la pyramide terminale.

MoO_3 , *anhydride*. Sous la forme où je l'ai employé, les cristaux ne sont pas identifiables au microscope. La phase solide est identifiée par la méthode des ensembles : si l'on agite l'anhydride avec une solution de molybdate neutre de concentration connue, on retrouve dans la solution toute la soude contenue dans la solution initiale.

E. — *Autres équilibres métastables possibles.*

D'après ce que l'on sait sur les molybdates très acides de la première série (sels très solubles), le diagramme d'équilibre doit compter une autre branche relative à ces sels, qui constituent vraisemblablement une série de cristaux mixtes.

F. — *Coordonnées des points importants du diagramme.*

a) Solubilités des phases solides dans l'eau pure, en g de sel anhydre pour 100 g de solution saturée :

$\text{HONa}, \text{H}_2\text{O}$: 40,6. $\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2 \text{ H}_2\text{O}$: 39,4. Bimolybdate : 32,8. Trimolybdate : 8,60. Tétramolybdate : 9,41.

b) Solubilités des phases solides dans l'eau pure (équilibres métastables) :

Paramolybdate : 46,9. Anhydride molybdique : 0,126. Monohydrate blanc : 0,253. Dihydrate jaune : 0,169.

c) *Points de transition :*

Phases solides	Na_2O	MoO_3
1° Stables :		
$\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O} + \text{HONa}, \text{H}_2\text{O}$	40,3	0,206
$\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O} + \text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2 \text{ H}_2\text{O}$	32,8	0,465
$\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 6 \text{ H}_2\text{O}$	11,8	27,5
$2 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 6 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 7 \text{ H}_2\text{O}$	6,46	33,5
$3 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 7 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 7 \text{ H}_2\text{O}$	0,99	8,90
2° Métastables :		
$\text{MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O} + 7 \text{ MoO}_3, 3 \text{ Na}_2\text{O}, 22\text{H}_2\text{O}$	12,04	29,4
$7 \text{ MoO}_3, 3\text{Na}_2\text{O}, 22\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 7 \text{ H}_2\text{O}$	7,25	37,1
$4 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 7\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$	0,90	8,66
$4 \text{ MoO}_3, \text{Na}_2\text{O}, 7\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$	0,87	9,31

1) A. TRAVERS et L. MALAPRADO, *Bull. Soc. Chlm.*, 1926, 1543. — (2) DELAFONTAINE, *Arch. Sc. phys. nat. Genève*, 1865, 23, 15. — (3) A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.*, 1916, 96, 154. — (4) JUNIUS, *Z. anorg. Chem.*, 1905, 46, 436. — (5) F. ULLIK, *Liebigs Annalen*, 1867, 144, 227. — (6) G. WEMPE, *Z. anorg. Chem.*, 1912, 78, 302. — (7) Z. SOUBAREW, *C. R.*, 1939, 203, 1153. — (8) SVANBERG et STRUVE, *J. prakt. Chem.*, 1848, 44, 278. — (9) A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.*, 1897, 15, 187. — (10) F. ULLIK, *Liebigs Annalen*, 1870, 153, 371. — (11) A. ROSENHEIM et DAVIDSOHN, *Z. anorg. Chem.*, 1903, 37, 322. — (12) A. ROSENHEIM et J. FELIX, *Z. anorg. Chem.*, 1913, 79, 295. — (13) E. PECHARD, *C. R.*, 1892, 114, 178.

N° 31. — Action de l'acide periodique sur le saccharose. I) Recherches préliminaires et isolement de l'acide obtenu à partir de l'aldéhyde résultant de l'oxydation periodique; par M. Paul FLEURY et Jean COURTOIS (1) (9.1.43).

Le saccharose est régulièrement oxydé par l'acide periodique; seules les fonctions glycol- α libres sont attaquées, il se forme une molécule d'acide formique en même temps que prend naissance un composé qui, d'après nos diverses déterminations analytiques concordantes, présente quatre fonctions aldéhydiques et dans lequel persisteraient les quatre ponts oxydiques du saccharose.

Le tétraldéhyde a été oxydé par le brome en tétracide isolé sous forme de sels de baryum et de strontium. Les sels obtenus se comportent par fractionnement comme des corps homogènes et ont la composition centésimale prévue.

Introduction.

Malaprade (13) puis Fleury et Lange (4) ont montré que l'acide periodique oxydait à froid les fonctions glycol- α . Les groupements alcool primaire donnent du formaldéhyde et les groupements alcool secondaire de l'acide formique. M^{me} Khouvine et Arragon (11) ont constaté que les oses étaient oxydés comme s'ils réagissaient sous leur forme linéaire. L'osidification des alcools primaires stabilise par contre leur cycle furanique ou pyranique, seules les fonctions alcool contiguës situées au milieu de la chaîne carbonée se trouvent oxydées. Hérissé, Fleury et M^{me} Joly (6). Les dialdéhydes à pont oxydique qui prennent naissance ont pu être isolés par Jackson et Hudson (7).

L'osidification d'autres sucres pour donner des holosides non réducteurs stabilise également le pont oxydique, seules les fonctions glycol α centrales sont oxydées, c'est le cas pour l'amidon et la cellulose (8)(9), le tréhalose (10). Nous avons constaté que le maltose qui conserve un groupement réducteur est, par contre, oxydé comme s'il réagissait sous sa forme linéaire. Nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur le saccharose.

Il semble maintenant établi d'une façon indiscutable (15) que le saccharose résulte de l'union de l' α -D-glucopyranose au D-fructofuranose, on ne sait pas si ce fructofuranose est sous la forme α ou β , divers faits peuvent en effet s'interpréter par l'existence soit de l'une soit de l'autre des deux formes. Les enzymologistes admettent qu'il s'agit de la forme β .

Nous avons observé qu'à 10°-15° une molécule de saccharose (1) réduit environ trois molécules d'acide periodique. Ceci peut s'interpréter à l'aide du schéma suivant (fig. 1), seules les fonctions alcooliques contiguës sont oxydées et il se formerait le tétraldéhyde II à trois ponts oxydiques unissant 4 chaînes carbonées dont chacune porte une fonction aldéhydique.

La fraction glucopyranose donne un dialdéhyde et une molécule d'acide formique, la fraction fructo-furanose donnant un dialdéhyde à 6 atomes de carbone.

Les déterminations analytiques concordent avec ce schéma de réaction. La variation d'acidité du milieu correspond à l'apparition d'une molécule d'acide organique. Il se forme quatre fonctions aldéhydiques dosées soit par action oxydante du brome ou de l'iode en milieu faiblement alcalin, soit par combinaison avec le cyanure de potassium. Par contre, le pouvoir mercuro-réducteur à froid sur le réactif de Nessler est inférieur à la théorie, comme si la proximité des fonctions aldéhydiques entravait leur action mercuro-réductrice.

L'acide formique a pu être séparé et identifié; après extraction à l'éther de la solution acidifiée, l'extract éthéré, agité avec de la soude, a cédé un acide entraînable par la vapeur d'eau, fournissant les réactions de l'acide formique; les résultats obtenus par titrage alcalimétrique et bromométrique ont été concordants. L'isolement du tétraldéhyde s'est révélé délicat, aussi tout en poursuivant par ailleurs nos recherches sur ce composé qui fera l'objet d'un autre mémoire, nous avons préféré l'identifier sous forme de tétracide plus stable en oxydant par le brome les fonctions aldéhydiques selon la technique utilisée par les auteurs américains avec les composés analogues. Cette oxydation, qui s'effectue selon l'équation B (fig. 1) conduit au tétracide III (fig. 1).

Ce tétracide a été isolé sous forme de sels de baryum ou de strontium. Leur composition élémentaire se rapproche de celle escomptée, ces sels se comportent comme des corps homogènes; les échantillons obtenus par extraction fractionnée à l'eau distillée ou précipitation fractionnée acétonique ou alcoolique ont des pouvoirs rotatoires sensiblement identiques. Nous avons confirmé la constitution

de ce tétracide en identifiant les corps qu'il fournit par hydrolyse acide à 100°, ces recherches seront publiées dans un 2^e mémoire.

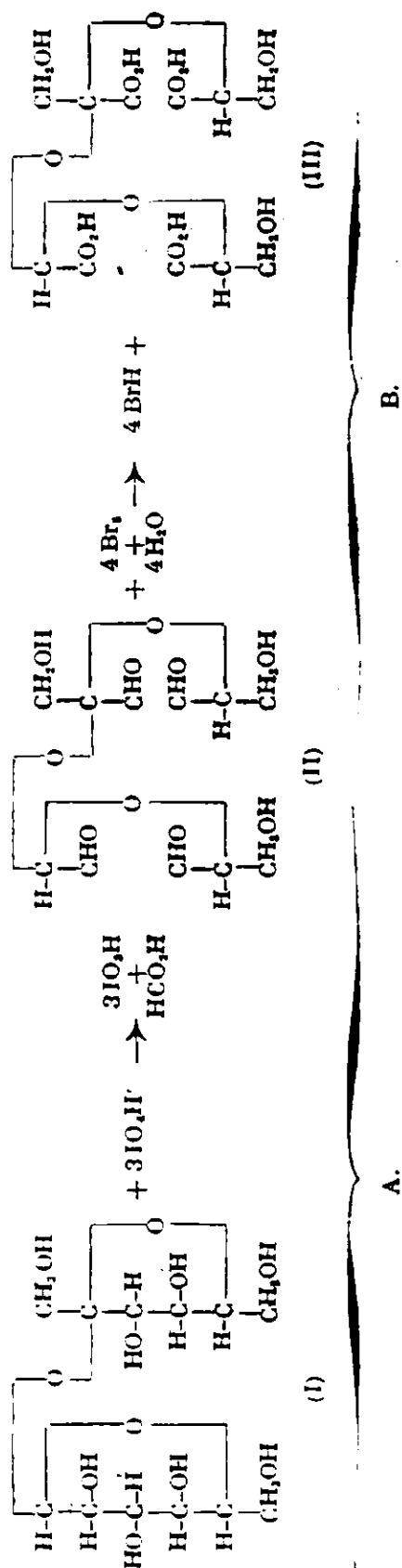
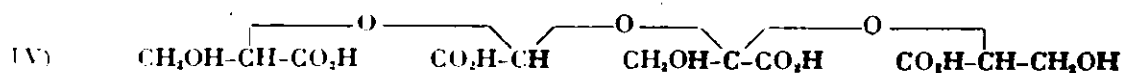


Figure 1.

Nous avons donc pu isoler un tétracide à trois ponts oxydiques unissant quatre chaînes carbonées dont chacune porte un carboxyle. Il peut être représenté sous la forme IV, mettant plus nettement en évidence les trois ponts oxydiques.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Réduction de l'acide periodique par le saccharose.

Nous avons suivi cette réaction en dosant l'acide periodique réduit et en suivant l'évolution du pouvoir rotatoire. Nous avons mélangé 1 cm³ d'une solution M/10 de saccharose (1) à 20 cm³ d'acide periodique N/10 (M/20) le milieu étant acidifié par 2 cm³ de SO₄H₂N. Nos résultats sont réunis dans le tableau I. Il se fixe donc environ 3 atomes d'oxygène par molécule de saccharose, rappelons à ce sujet que ses deux constituants libres consomment 5 atomes (glucose) et 4 atomes (fructose). Le blocage réciproque de leurs deux groupes réducteurs stabilise donc les ponts oxydiques.

TABLEAU I.

Oxydation en milieu acide.

Durée de contact à 14°.....	10 min.	1 h.	24 h.	48 h.	3 j.	5 j.	10 j.
Atomes d'oxygène consommés par molécule de saccharose..	0,5	1,3	2,85	2,9	2,9	3,0	3,0

TABLEAU II.

Oxydation en milieu bicarbonaté.

Durée de contact à 14°.....	10 min.	1 h.	24 h.	48 h.	8 j.	15 j.
Atomes d'oxygène consommés par molécule de saccharose..	0,02	0,17	1,56	1,79	3,0	3,9

TABLEAU III.

Evolution du pouvoir rotatoire en fonction du temps.

Durée de l'oxydation à 12°.....	initial	3 min.	5 min.	2 h.	3 h.	24 h.	48 h.	4 j.	5 j.
Pouvoir rotatoire....	+ 66°5	+ 79°65	+ 82°5	+ 67°5	+ 64°5	+ 23°0	+ 23°4	+ 23°4	+ 23°4
Durée de l'oxydation à 20°.....	initial	2 min.	15 min.	30 min.	1 h.	2 h.	8 h.	24 h.	48 h.
Pouvoir rotatoire ...	+ 66°5	+ 75°25	+ 60°64	+ 51°3	+ 44°0	+ 34°2	+ 27°6	+ 22°8	+ 22°2

Le maltose, par contre, qui conserve un groupement réducteur, se comporte comme s'il s'agissait de deux molécules de glucose libre; en opérant dans les mêmes conditions que pour le saccharose, 1 cm³ de maltose M/10 a consommé à 14° 2,05 atomes d'oxygène en 1 heure et 8,4 en 24 heures.

En milieu faiblement alcalin, l'oxydation du saccharose est plus poussée; nous avons mélangé 1 cm³ de saccharose et 50 cm³ de solution bicarbonatée de periodate de potassium. Les résultats (tableau II) indiquent que l'oxydation très lente est plus poussée et moins régulière qu'en milieu acide.

Nous avons suivi polarimétriquement l'oxydation du saccharose par l'acide periodique libre N/2 (2). Pour en faciliter la discussion nous avons rapporté nos résultats (tableau III) au pouvoir rotatoire spécifique du saccharose (α)_D 20° = + 66,5°.

La diminution de la rotation présente la même allure que la réduction de l'acide periodique; toutefois l'on observe au début une augmentation de pouvoir rotatoire, le fait est beaucoup plus net à 12° qu'à 20°. Il s'agit vraisemblablement d'un complexe intermédiaire entre l'acide periodique et la substance attaquée. Nous pouvons en effet rapprocher cette élévation de la rotation d'un fait observé par l'un de nous (2): si l'on oxyde à 0° l'acide hexosediphosphorique par l'acide periodique une partie de ce dernier est dissimulée et peut oxyder l'anhydride arsénieux en présence d'iodure, cet acide dissimulé est ensuite libéré. Si l'on oxyde l'hexosediphosphate à 20° on ne peut saisir cette dissimulation.

(1) Obtenu par dissolution du produit commercial, titré par polarimétrie, puis dosage après inversion des sucres réducteurs par la méthode de Bertrand, et du glucose par la technique de Bougault-Pauchard (14).

(1) Solution saturée obtenue par agitation mécanique prolongée du periodate de potassium dans une solution de CO₂HK à 4 0/0; la sol. est environ 0,008 M en acide periodique.

(2) Obtenu en décomposant le periodate de baryum par la quantité théorique d'une solution de SO₄H₂.

Après oxydation du saccharose à 12° ou 20° pendant 24 heures les rotations finales sont sensiblement identiques. Si l'on en juge d'après ces résultats le pouvoir rotatoire du tétraldéhyde (II) formé $C_4H_6O_4$. P. M. = 308 devrait être voisin de $(\alpha)_D^{12} = + 26^\circ$.

II. — Déterminations analytiques après oxydation periodique.

a) *Détermination de la variation d'acidité.* — On sait que l'acide periodique se comporte comme un acide bivalent par titrage en présence de thymolphthaléine, tandis que l'acide iodique se comporte en présence de ce même indicateur comme un acide monovalent. Après oxydation periodique du saccharose pendant 48 heures à 10° la diminution d'acidité à la thymolphthaléine correspond à la disparition de 1,96 molécules d'acide monovalent par molécule de saccharose, et cependant le titrage iodométrique montre que trois molécules d'acide periodique ont été réduites en acide iodique, il s'est donc formé 1,04 molécule (3,0 — 1,96) d'acide organique. Ce résultat cadre avec notre schéma d'oxydation qui indique la formation d'une molécule d'acide formique.

b) *Dosage des fonctions aldéhydiques.* — 1° *Par mercurimétrie.* — Nous avons suivi le protocole opératoire décrit par P. Fleury et Lange (4), cette méthode, dont l'exactitude a été confirmée par de nombreux essais dans ce laboratoire, nous a donné ici des résultats irréguliers. Dans des essais distincts nous avons obtenu après oxydation periodique du saccharose pendant 48 heures à 12° une mercuro-réduction correspondant à 1,6-1,8-1,96 et 2,1 atomes d'oxygène par molécule de saccharose oxydé. D'ailleurs sur un même échantillon les résultats varient avec la prise d'essai. Théoriquement la mercuro-réduction devrait correspondre à 4 atomes d'oxygène, on peut supposer que la diminution du pouvoir mercuri-réducteur provient d'un empêchement stérique dû au fait que les fonctions aldéhydiques seraient disposées l'une en face de l'autre dans chacune des deux parties du tétraldéhyde.

2° *Par l'hypoiodite.* — Nous avons tenu compte des travaux de Bougault et de Pauchard (14), le saccharose est oxydé pendant 48 heures à 12° et la solution acidifiée par de l'acide sulfurique est additionnée d'un excès d'iodure de potassium qui réduit l'acide iodique et l'excès d'acide periodique.

Sur une prise d'essai témoin nous dosons l'iode ainsi libéré; une autre prise d'essai est neutralisée et nous y ajoutons 15 cm³ de carbonate de sodium à 15 0/0 de sel hydraté, le flacon est placé 30 minutes à la glacière et après acidification nous titrons l'iode qui n'a pas été réduit.

La différence entre les deux essais nous donne l'iode consommé en milieu alcalin : le tétraldéhyde devrait fixer 4 atomes d'oxygène, nous avons trouvé pour les produits d'oxydation d'une molécule de saccharose 4,08-4,05-4,0 atomes d'oxygène. Ces résultats sont légèrement supérieurs à la théorie, ceci semble dû au fait que l'acide formique est très faiblement oxydé par l'hypoiodite Gros (5).

3° *Par l'hypobromite.* — Nous avons utilisé la technique que nous avons décrite antérieurement (3), les produits d'oxydation d'une molécule de saccharose consomment 4,7 atomes d'oxygène, théoriquement il devrait s'en fixer 5 : 4 pour le tétraldéhyde, 1 pour l'acide formique.

4° *Par cyanimétrie.* — Nous avons eu recours à la technique de M^{lle} Boisson (1), les produits d'oxydation d'une molécule de saccharose se combinent à 3,7 molécules de cyanure (théorie 4).

Nous avons enfin vérifié que l'oxydation periodique du saccharose ne libérait pas de formaldéhyde; la solution ne précipite pas le dimédon (nous avons vérifié que, après addition de formaldéhyde un précipité apparaissait); comme le formaldéhyde se forme par oxydation des fonctions alcool primaire (13) (4) nous vérifions ainsi directement que les trois fonctions alcool primaire du saccharose ne sont pas attaquées par l'acide periodique.

III. — Caractérisation de l'acide formique (1).

8 cm³ de solution 0,393 M de saccharose sont mises en contact 48 heures à la glacière avec 40 cm³ d'acide periodique libre 0,55 N, 45 cm³ de la solution sont additionnées de 20 g de sulfate d'ammonium pour augmenter l'extractibilité de l'acide par l'éther. Après dissolution on acidifie par 5 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 en volume, puis agite mécaniquement 1/2 heure avec 200 cm³ d'éther; la labilité du tétraldéhyde ne permettant pas plusieurs épuisements successifs.

(1) Nous avons cherché à doser cet acide par entraînement direct à la vapeur selon le protocole opératoire de M^{mes} Khouvine et d'Arragon (11). Par chauffage en milieu acide, le tétraldéhyde se décompose, la solution prend une teinte marron et il se forme progressivement des substances acides distillables encore après le temps nécessaire à l'entraînement de l'acide formique. De plus, le distillat est fortement coloré en jaune.

La fraction étherée est décantée et agitée mécaniquement 30 minutes avec 100 cm³ d'eau distillée renfermant 4 cm³ de lessive de soude à 30 0/0. La phase aqueuse est séparée par décantation, fortement acidifiée par de l'acide sulfurique et soumise à un entraînement par la vapeur d'eau. Par titrage à la baryte en présence de phtaléine du distillat nous avons obtenu 21,9 cm³ d'acides volatils N/10, le dosage bromométrique de l'acide formique dans le distillat indique la présence de 21,6 cm³ de cet acide N/10. Le distillat fournit très nettement les réactions de l'acide formique : réduction du nitrate d'argent, du chlorure mercurique, formation sur lame de cristaux de formiate de cérium à aspect microscopique caractéristique. Nous avons ainsi obtenu en une seule extraction 73 0/0 de l'acide formique qui aurait dû se former.

IV. — Préparation du tétracide.

10 g de saccharose cristallisé sont dissous dans 100 cm³ d'eau distillée. Cette solution, refroidie à la glacière, est additionnée de 400 cm³ d'acide periodique libre N/2 refroidi à la glacière (10 g de saccharose en réduisent 351 cm³). Le flacon est maintenu à la glacière car, à ces concentrations, l'oxydation dégage suffisamment de chaleur pour élever d'une façon très sensible la température de la solution.

Au bout de 24 heures la solution est neutralisée au rouge de méthyle par de l'eau de baryte froide. Après filtration pour éliminer le periodate et l'iodate de baryum précipités, le filtrat, disposé dans un ballon de 2 litres bouchant à l'émeri, est à nouveau refroidi à la glacière; nous ajoutons alors 60 g de carbonate de baryum précipité, puis six fois de suite à 1 heure d'intervalle 1,5 cm³ de brome. Ce mode opératoire favorise l'action oxydante du brome dont le pouvoir oxydant en milieu faiblement alcalin se dégrade assez rapidement (3). La solution est agitée fréquemment et vigoureusement pour faciliter l'élimination de CO₂ qui se forme. Après 48 h. de contact à l'obscurité, l'excès de brome libre est éliminé par barbotage d'un courant d'air sous pression réduite. La solution filtrée (1) est agitée mécaniquement pendant 6 heures avec 60 g de carbonate d'argent fraîchement préparé (2). La solution filtrée et essorée est débarrassée de la faible quantité d'argent passé en solution par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'argent reste fréquemment colloïdal, il est alors adsorbé par agitation avec du noir animal.

Le filtrat est concentré à 40° sous vide jusqu'à formation d'un précipité abondant (il apparaît toujours un louche dès le début par suite de la dissociation des traces de bicarbonate de baryum dissous). Le résidu de la distillation est additionné d'un tiers de son volume d'alcool à 95°, il est recueilli après 24 heures de repos et lavé à l'alcool à 96°. Nous le purifions par reprise à l'eau distillée avec agitation mécanique à la température ordinaire. Dans cette opération, il reste toujours un petit résidu de carbonate de baryum. La solution est précipitée à nouveau par addition du tiers de son volume d'alcool à 95°, le précipité lavé à l'alcool fort est desséché dans le vide sulfurique. Le rendement est de 20 0/0 environ. Par suite de la faible solubilité du sel de baryum du tétracide les deux précipités argentique et barytique en retiennent des quantités très appréciables; par épuisement à l'eau de ces précipités on peut arriver à en extraire 15 à 20 0/0 du sel de baryum fixé.

Nous avons également préparé le sel de strontium par un protocole opératoire identique, mais en substituant le carbonate de strontium à celui de baryum. Le sel de strontium est beaucoup plus soluble, le rendement est de ce fait supérieur, 48 0/0.

Mais le bromure de strontium étant soluble dans l'alcool nous avons pu simplifier la préparation du sel de strontium du tétracide. Après élimination du brome libre et filtration, la solution est additionnée de 5 parties d'alcool à 96°, le précipité recueilli, lavé à l'alcool, repris par le minimum d'eau bouillante est reprécipité par trois parties d'alcool à 96°, le précipité est à nouveau lavé à l'alcool à 96° et desséché dans le vide sulfurique, le rendement est ainsi supérieur et atteint 84 0/0, mais le corps obtenu renferme des traces de bromure.

Caractères physiques.

Le sel de baryum est très peu soluble dans l'eau, une solution à 4 0/0 préparée à chaud se trouble par refroidissement. Dans l'eau bouillante il prend une forme pâteuse et sa dissolution est difficile. Nous n'avons pas pu le faire cristalliser, il se dépose sous forme amorphe et gélatineuse à partir de ses solutions concentrées préparées à chaud. De faibles quantités d'alcool ou d'acétone précipitent sa solution saturée à la température ordinaire; l'addition de 20 parties d'alcool à 96° à 100 parties de solution saturée précipite presque intégralement le sel. Ce sel de

(1) Nous avons vérifié que le résidu ne contenait pas d'oxalate de baryum.

(2) Préparé à 100° par double décomposition en ajoutant à une solution de nitrate d'argent un léger excès de bicarbonate de sodium. Le précipité est lavé par décantation avec de l'eau distillée.

baryum précipité par l'alcool se présente au microscope comme un agglomérat d'éléments sphériques. Déshydraté par des lavages prolongés à l'alcool à 96° et desséché rapidement en couche mince il prend l'aspect d'une masse cornée translucide soluble dans l'eau en décrépitant.

Le sel de strontium est beaucoup plus léger que celui de baryum, il est grumeleux mais d'aspect identique au microscope. il est beaucoup plus soluble et en le projetant dans de l'eau bouillante pour éviter sa prise en gomme dans le fond du récipient on peut aisément en préparer une solution à 15 0/0. Cette solution concentrée laisse déposer par refroidissement lent un précipité amorphe, gommeux, adhérent aux parois. Par refroidissement brusque il se sépare en un sirop dense et visqueux.

Le sel de strontium est beaucoup plus soluble que celui de baryum dans l'alcool dilué, cette solubilité croît avec la température.

Nous n'avons jamais pu faire cristalliser le sel de strontium soit en faisant varier la concentration des solutions, la vitesse de refroidissement, soit par l'addition ménagée d'alcool, d'acétone, etc...

Essais de fractionnement des sels alcalino-terreux.

Dans le but de rechercher si nous étions en présence d'un corps défini ou d'un mélange nous avons soumis ces sels au fractionnement méthodique, soit par extraction à l'eau distillée, soit par précipitation avec l'alcool ou l'acétone.

1° *Fractionnement par extraction aqueuse.* — 11 g de sel de baryum sont traités successivement par agitation mécanique à la température ordinaire par 200, 200 et enfin 500 cm³ d'eau distillée. Aux solutions obtenues nous ajoutons un demi-volume d'alcool à 96°, les précipités lavés à l'alcool sont desséchés à 100° et dans le vide sulfurique. La dessiccation est laborieuse, le sel desséché se rehydrate lentement à l'air et il faut deux semaines environ pour avoir un corps dont le poids demeure constant.

Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire et la teneur en baryum des trois échantillons.

	Rendement 0/0 à partir du corps initial	Reprise d'eau 0/0 à l'air	Pouvoir rotatoire spécifique à 20° raie D du sel dess.	Teneur en ba- ryum 0/0 du sel desséché
Fraction la plus soluble...	43	8,86	+ 21°7	41,33
Fraction intermédiaire....	22	6,8	+ 28°1	41,56
Fraction la moins soluble.	33	6,86	+ 27°	43,2

La fraction la plus soluble maintenue à l'air jusqu'à poids constant a perdu 8,16 0/0 de son poids par une nouvelle dessiccation.

Les trois fractions ont des caractères sensiblement identiques, les divergences de pouvoir rotatoire sont de l'ordre des erreurs d'expériences car avec ces sels peu solubles les déviations des solutions saturées sont d'environ un degré avec un tube de 2 dm.

2° *Fractionnement par précipitation alcoolique.* — 100 cm³ de solution à 10 0/0 du sel de strontium sont additionnés d'alcool à 96°, les précipités sont recueillis, lavés à l'alcool et desséchés, cette dessiccation est encore plus délicate qu'avec les sels de baryum principalement pour les échantillons précipités en milieu faiblement alcoolique. La réhydratation à l'air est très lente et n'est pas encore terminée après un mois d'exposition à l'air.

Fraction	Alcool à 96° ajouté (en cm ³)	Rendement 0/0	H ₂ O 0/0 reprise par l'air	Pouvoir rotatoire D ₂₀ rapporté au sel anhydre
1	10	63,0	9,4	+ 23°3
2	20	23,5	8,74	+ 21°6
3	40	7,6	8,74	+ 23°5
4	90	1,5	7	+ 25°7

La première fraction desséchée puis maintenue à l'air jusqu'à poids constant a perdu, par une nouvelle dessiccation, 9,36 0/0 d'eau, c'est-à-dire la quantité fixée à l'air (9,4 0/0).

Les divers échantillons de sel de strontium ont sensiblement le même pouvoir rotatoire;

3° *Fractionnement par précipitation acétonique.* — 50 cm³ de solution à 10 0/0 du sel de strontium sont additionnés d'acétone, nous opérons comme dans le cas précédent.

Fraction	cm ³ d'acétone ajoutés	Rendement 0/0	H ₂ O 0/0 reprise à l'air	Pouvoir rotatoire D ₂₀ rapporté au sel anhydre
1	3	52	4,65	29°5
2	6	29,5	7,1	31°5
3	12	9,0	8,8	28°2
4	42	3,5	7,1	27°0

Les diverses fractions ont des pouvoirs rotatoires voisins mais dans l'ensemble plus élevés que ceux des échantillons obtenus par précipitation alcoolique. Cette différence peut probablement être attribuée à l'origine des échantillons utilisés qui, pour chacun des deux cas, provenaient d'une opération différente.

Le sel précipité par l'acétone a un pouvoir rotatoire légèrement supérieur à celui précipité par l'alcool.

En résumé, ces divers essais de fractionnement nous ont fourni dans le même essai des échantillons ayant sensiblement le même pouvoir rotatoire, ce qui plaide en faveur de l'homogénéité du produit obtenu.

Nous avons déterminé la composition élémentaire des deux sels alcalino-terreux, les résultats concordent bien avec la constitution prévue. Les résultats sont rapportés au sel desséché à poids constant.

(1°) C ₁₁ H ₁₂ O ₁₁ Ba ₂	Trouvé 0/0	1 ^{er} échantillon : C 19,83 H 1,92 Ba 42,59			
		2 ^e échantillon : C 20,0 H 1,74 Ba 42,61			
		Calculé 0/0 C 20,53 H 1,87 Ba 42,74			
(2°) C ₁₁ H ₁₂ O ₁₁ Sr ₂	Trouvé 0/0	C 23,8	H 2,25	Sr 30,82	
		Calculé 0/0	C 24,3 H 2,20	Sr 32,22	

Afin de confirmer la constitution du tétracide nous avons procédé à l'identification des acides formés par hydrolyse, cette étude fera l'objet du second mémoire.

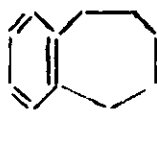
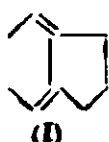
(1) M^{me} BOISSON, *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1939. — (2) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, 9, 136. — (3) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ann. Chim. Anal.*, 1941, 23, 117. — (4) P. FLEURY et J. LANGE, *J. Pharm. et Chim.*, 1933, 17, 107, 196, 313, 409. — (5) R. GROS, *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1924. — (6) H. HÉRISSEY, P. FLEURY et M^{me} M. JOLY, *Journ. Pharm. Chim.*, 1934, 86, 149. — (7) E. L. JACKSON et C. S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 994. — (8) E. L. JACKSON et C. S. HUDSON, *ibid.*, 1937, 59, 2048. — (9) E. L. JACKSON et C. S. HUDSON, *ibid.*, 1938, 60, 989. — (10) E. L. JACKSON et C. S. HUDSON, *ibid.*, 1939, 61, 1520. — (11) M^{me} Y. KHOUVINE et G. ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 676. — (12) W. D. MACLAY, R. M. HANN et C. S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1660. — (13) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1928, 48, 683. — (14) P. PAUCHARD, *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris, 1927. — (15) TOLLKNS-RIESEN, *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*, éd. Barth, Leipzig, 1935.

Laboratoires de Chimie Biologique
(Professeur H. HÉRISSEY) et de
Chimie Analytique (Professeur
P. FLEURY) de la Faculté de
Pharmacie de Paris.

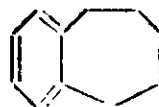
N° 32. — Effet Mille-Nixon et création de doubles liaisons dans les combinaisons alicycliques; par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (15.10.42).

Il est montré, d'accord avec les considérations théoriques de Mills et Nixon, que, chez les combinaisons hydroaromatiques, les liaisons éthyléniques sont aisées à introduire dans les cycles hexagonaux, et se laissent créer très difficilement dans le cas des cycles pentagonaux ou heptagonaux. De très nombreux faits d'ordre physique et chimique viennent étayer ces conclusions.

Dans un mémoire antérieur sur les propriétés chimiques de l' α -benzosubérone (I), nous avons apporté une contribution au fait que, par la théorie de Mills et Nixon sur les déflexions valentielles dans les molécules alicycliques, on pouvait rendre compte d'un certain nombre d'anomalies de propriétés physiques ou chimiques observées sur les dérivés de l'hydrindène (I), de la tétraline (II) et du benzosubérane (III). Dans le présent travail, nous poursuivons la recherche de faits d'ordre chi-



ou

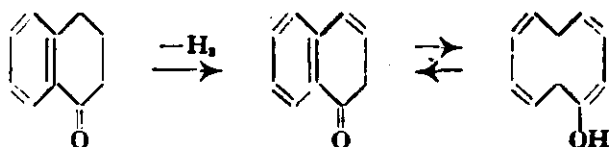


mique et physique qui, à notre avis, permettent de montrer l'exactitude des postulats énoncés par Mills et Nixon. Parmi ces faits, les uns ont été observés

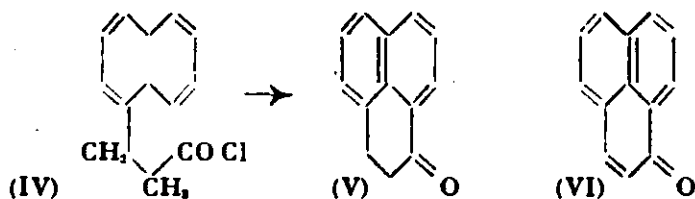
nous-mêmes, les autres sont disséminés dans la littérature, et n'ont pas été rapportés par leurs observateurs aux phénomènes de déflexion valentielle; ils appartiennent aux domaines les plus variés de la Chimie organique.

1. — Réactions de déshydrogénation.

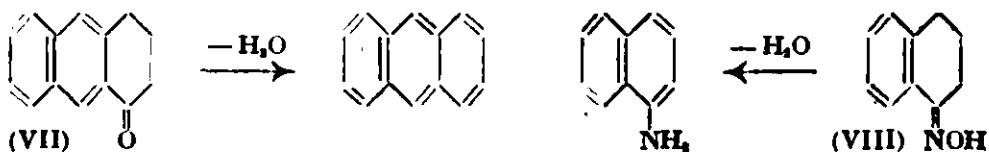
Il est bien connu que la tétraline, ainsi que tous les carbures de ce type, porteurs d'un cycle hexagonal tétrahydré, se laisse désaturer avec la plus grande facilité par les agents usuels de déshydrogénation (soufre, sélénium, métaux du groupe du platine, etc...) Dans le même ordre d'idées, signalons que le brome lui-même peut provoquer la désaturation de certains cycles hexagonaux (cyclohexylbenzènes), la tendance à la formation de doubles liaisons à l'intérieur du cycle saturé ayant le pas sur la propension du noyau aromatique à donner des dérivés de substitution. De même, les tétralones ou cétones analogues sont aisément converties par S ou Se en phénols correspondants par perte d'une molécule d'hydrogène :



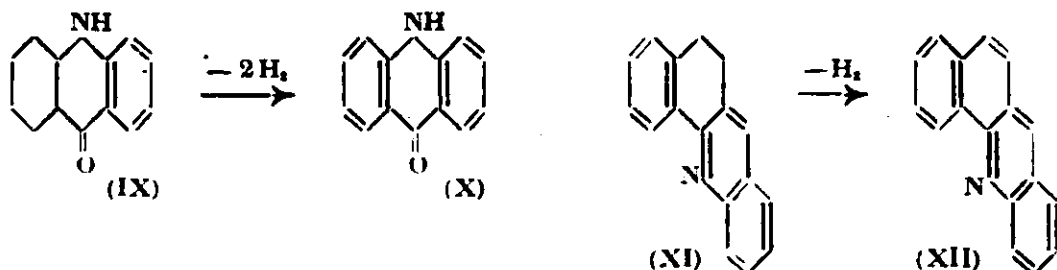
Dans certains cas, la propension d'un cycle hexagonal hydroaromatique à passer à l'état de cycle non saturé est telle qu'au cours de certaines réactions, il se forme au lieu du corps saturé normal, son dérivé déshydrogéné. Par exemple, lorsqu'on cyclise le chlorure de l'acide α -naphtyl- β -propionique (IV) au moyen des chlorures métalliques (Cl_2Sn , Cl_2Al), au lieu d'obtenir la phénalanone pure (V) correspondante, on obtient un mélange de (V) avec la phénalénone (VI), la proportion de ce dernier corps étant d'autant plus élevée que la température de réaction a été plus élevée. Tous les acides α -naphtyl- β -propioniques que nous avons eu l'occasion d'étudier se comportent de la même manière (2). Ce phénomène de déshydrogénation se produit même à de très basses températures ($t \leq 0^\circ$) et rend particulièrement difficile l'obtention des phénalanones à l'état pur (3) : une telle action de Cl_2Al est, à notre connaissance, tout à fait insolite. Une autre réaction curieuse a été observée par von Braun (4), dans le même ordre d'idées : lorsqu'on fait bouillir quelque temps le 1-céto-1.2.3.4-tétrahydroanthracène (VII) à la pression ordinaire, on recueille



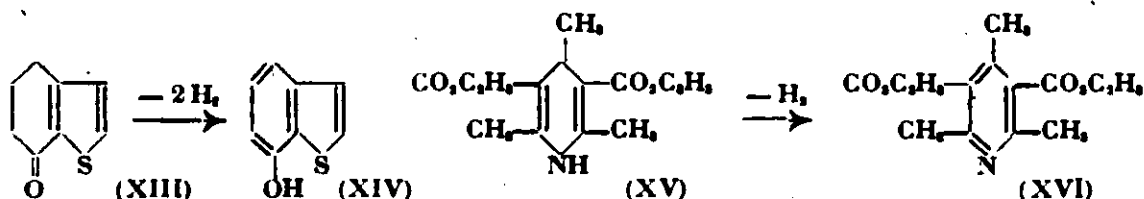
une certaine quantité d'anthracène formé par « aromatisation » déshydratante de (VII).



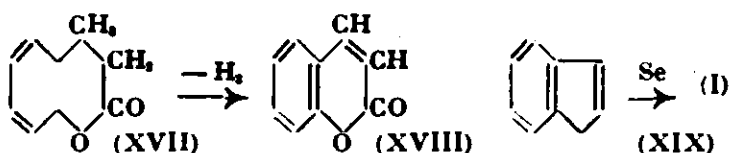
Signalons aussi la réaction de transposition des oximes en amines découverte par Schröter (5). Lorsqu'on traite l'oxime de l' α -tétralone (VIII) par ClH en milieu déshydratant (acide acétique + anhydride acétique), on obtient le chlorhydrate d' α -naphtylamine. Ce processus d'« aromatisation » a aussi été observé par Langenbeck et Weissenborn (6) sur les tétranthrétones, dont les oximes ont été transformées en chlorhydrates de phénanthrylamines correspondantes. Tous ces phénomènes sont parallèles au fait que le cyclohexane se transforme facilement en benzène et la cyclohexanone en phénol par déshydrogénation (Darzens). On peut donc énoncer la règle générale suivante : « Les cycles hydroaromatiques hexagonaux sont aptes à subir des réactions de déshydrogénation, cette aptitude étant exaltée lorsque ces cycles sont accolés à des noyaux aromatiques. » Cette règle peut même s'étendre aux combinaisons hétérocycliques de tous genres : on sait que la tétrahydroacridone (IX) est facilement oxydée par l'air en acridone (X) (Borsche); les dihydronaphta-



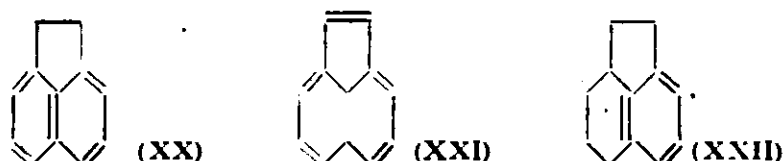
cridines (du type XI par exemple) sont aisément transformées par déshydrogénation en naphthacridines correspondantes (de type XII); d'autre part, Fieser et Kennelly ont pu transformer le 4-céto-4.5.6.7-tétrahydrothionaphène (XIII) en 4-oxythionaphène (XIV) sous l'influence du soufre à 240° (7). La règle s'applique même dans le cas où le cycle à déshydrogéner est lui-même hétérocyclique: sans parler de la transformation des tétrahydroquinoléines en quinoléines, et surtout de la



acilité de passage des esters dihydropyridine-dicarboxiques aux esters pyridine-dicarboxiques correspondants (par exemple XV $\rightarrow$ XVI) (Hantzsch), rappelons que Späth et Galinowsky (8) ont pu déshydrogéner les dihydrocoumarines (XVII) en coumarines (XVIII) au moyen du palladium.

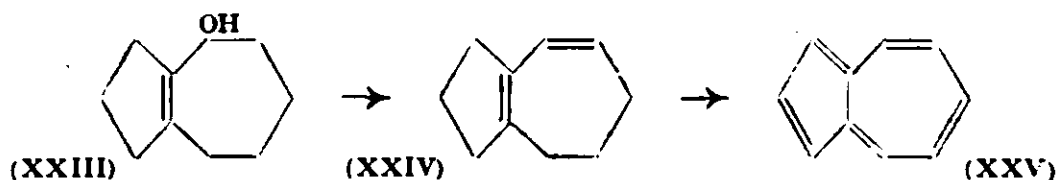


Si l'on passe maintenant aux cycles pentagonaux hydroaromatiques, on constate qu'ils sont tout à fait réfractaires aux réactions de déshydrogénation. Ainsi, Ruzicka et Peyer (9) ont montré que les α - et β -méthylhydrindènes, chauffées avec Se ou le charbon palladié, restent inchangées; si la température est suffisamment élevée ces carbures se transforment en naphthalène. Bien plus, l'indène (XIX), soumis à l'action de Se ou du charbon palladié, fournit de l'hydrindène (I); la cholestérine, dans les mêmes conditions, donne du cholestane. Cook et Hewett (10), critiquant des expériences de Kon sur la préparation d'un prétendu cyclopentadiénophénanthrène, avaient déjà montré auparavant qu'il n'existait aucune preuve qu'on puisse déshydrogéner un cycle pentagonal hydrocarboné par le sélénium. Cette assertion est tout à fait légitime, si on tient compte des observations de Zelinsky, Michlina et Eventowa (11) sur la résistance des dérivés du cyclopentane à la déshydrogénation catalytique, de celles de Ruzicka et Peyer (*loc. cit.*) sur l'impossibilité de déshydrogéner l'acénaphène (XX) en acénaphylène (XXI), et enfin de von Braun (12) sur la déshydrogénation du tétrahydroacénaphène (XXII), opération



qui fournit non l'acénaphylène, mais l'acénaphène, le cycle hexagonal étant seul désaturable. En ce qui concerne maintenant les cycles heptagonaux, ils ne sont pas non plus déshydrogénables: von Braun et Stuckenschmidt (13) ont montré par exemple que le benzosubérane (III) ne réagit pas avec le soufre, et que l'oxyde de Pb provoque la destruction du cycle heptagonal. Il est alors permis d'énoncer la règle suivante: « Les cycles hydroaromatiques pentagonaux ou heptagonaux ne sont pas déshydrogénables, ni lorsqu'ils sont isolés, ni lorsqu'ils sont associés à des cycles aromatiques. » La raison pour laquelle on ne peut introduire une double liaison par voie chimique dans un cycle pentagonal est évidemment l'existence d'une tension intra-annulaire notable dans ce cycle saturé, tension dont la valeur augmenterait d'une façon considérable par passage à un cycle contenant une double liaison. Les choses sont moins compréhensibles en ce qui concerne les cycles heptagonaux

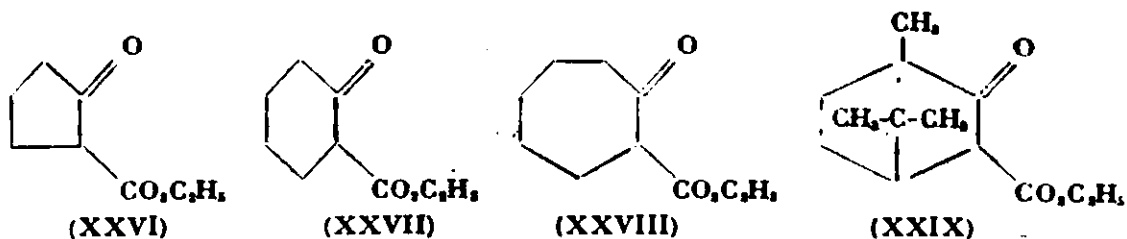
qui, conformément aux conceptions de Sachs et de Mobr, sont multiplanaires comme les cycles hexagonaux, donc sans tension intraannulaire notable. Mais il faut remarquer ici que les recherches de Hermans et Maan (14) ont mis en évidence la possibilité d'une sorte de déformation forcée des valences cycloheptaniques due à un phénomène d'encombrement stérique interne provoqué par les atomes d'hydrogène, par exemple (ou — OH, ou halogènes, etc...). Le résultat de cet encombrement équivaldrait en fin de compte à une faible tension annulaire, qui s'opposerait à toute tentative d'introduction d'une double liaison. Mais si les cycles pentagonaux et heptagonaux pris isolément ne sont pas déshydrogénables, du fait de conditions énergétiques défavorables, il est permis de penser que la combinaison de ces 2 sortes de cycles pourrait donner naissance dans certains cas à des schémas polycycliques où les tensions de signe contraire pourraient se compenser de façon telle que l'introduction de doubles liaisons dans ces cycles devient possible. C'est ce qu'on observe effectivement dans le groupe des azulènes (15): le cyclopenténo-cycloheptanol (XXIII) se déshydrate par exemple en cyclopenténocycloheptène (XXIV), lequel est déshydrogéné par Se ou S, ou Ni en azulène (XXV).



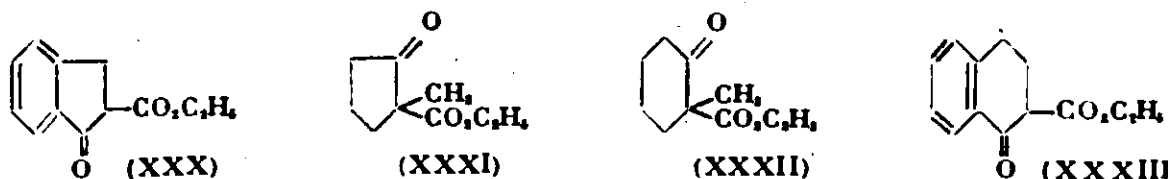
Nous montrerons dans un prochain mémoire comment on pourrait essayer d'expliquer l'ensemble de ces phénomènes par la nouvelle théorie quantique des combinaisons non-saturées développée par E. Hückel dans « Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer ». Verbindungen (Berlin, 1938).

II. — Réactions d'énolisation.

Grignard et ses collaborateurs (16) ont montré par la méthode de Zerewitinoff que la cyclopentanone est moins énolisable (32,5 0/0) que la cyclohexanone (50,5 0/0). De même Mannich et Hâncu (17) avaient montré longtemps auparavant que la cyclopentanone, traitée par l'anhydride acétique, ne fournit que 20 0/0 d'acétate d'énol, tandis que la cyclohexanone donne dans les mêmes conditions l'acétate de cyclohexénol avec d'excellents rendements. Dieckmann (18), au cours de recherches très soignées sur la tautomérie céto-énolique, constate que l'ester cyclopentanone-2-carbonique (XXVI) est beaucoup moins riche en forme énolique



que l'ester cyclohexanone-2-carbonique (XXVII). Quant à l'ester cycloheptanone-2-carbonique (XXVIII), il occupe une place intermédiaire entre les 2 premiers. Cet auteur remarque aussi que le camphocarbonate d'éthyle (XXIX) est presque exclusivement cétonique, alors que l' α -hydrindone-2-carbonate d'éthyle (XXX)



est énolisé au quart (toutes ces mesures ont été faites par la méthode au brome de K. H. Meyer). Nous avons repris l'étude de l'énolisation des esters β -cyclanone-carboniques, en nous servant de la méthode spectroscopique, laquelle, bien que beaucoup moins précise que les dosages volumétriques selon K. H. Meyer, permet de se faire rapidement une idée du degré d'énolisation des corps. Nous avons constaté en effet que les esters β -cyclanone-carboniques sont d'autant plus absorbants dans l'ultraviolet moyen qu'ils renferment plus d'énol; la forme cétonique absorbe à peu près dans la même région spectrale, mais beaucoup plus faiblement. D'autre part, l'absorption de la forme énolique comme celle de la forme cétonique, est caractérisée par une bande bien accentuée, permettant facilement le repérage des

maxima d'absorption. Dans ces conditions, si x est le poids d'énol contenu dans 1 g du mélange allélotrope envisagé, le coefficient d'extinction spécifique ϵ du mélange est donné par la relation linéaire: $\epsilon = x\epsilon_1 + (1-x)\epsilon_2$ (ϵ_1 étant le coefficient d'extinction spécifique de l'énol et ϵ_2 , celui de la cétone). On en déduit facilement

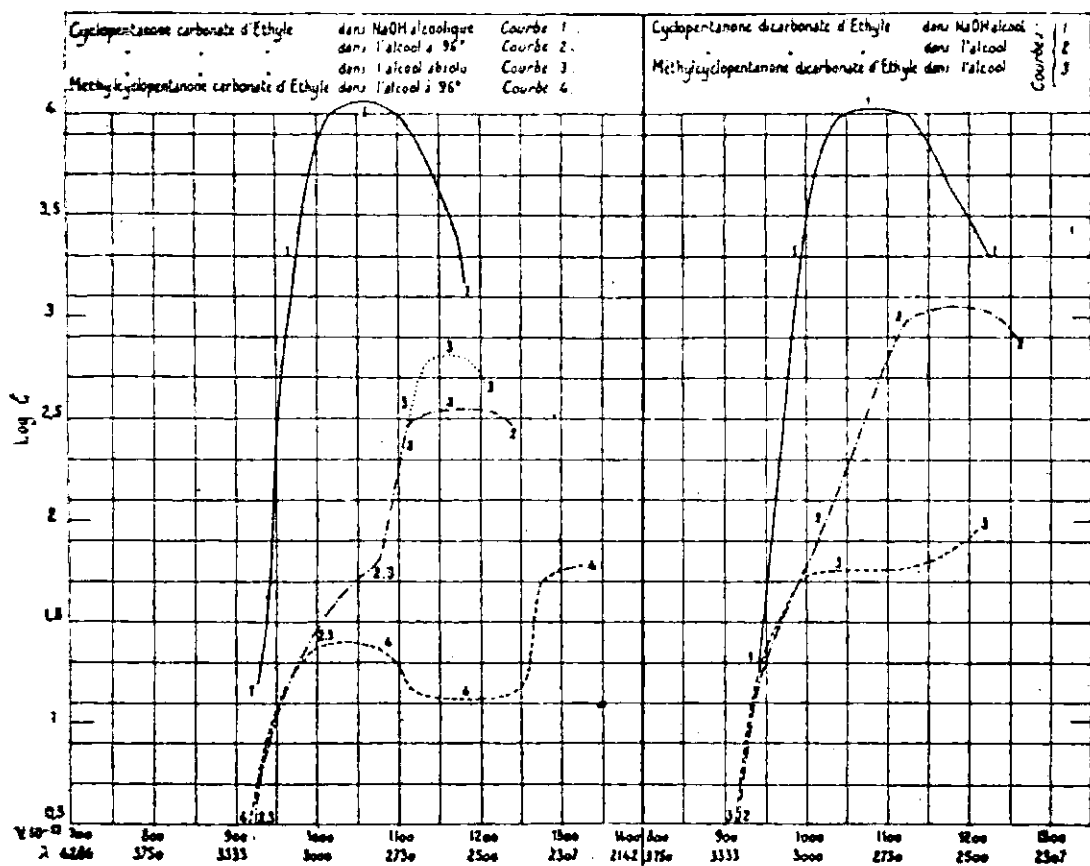


Fig. 1

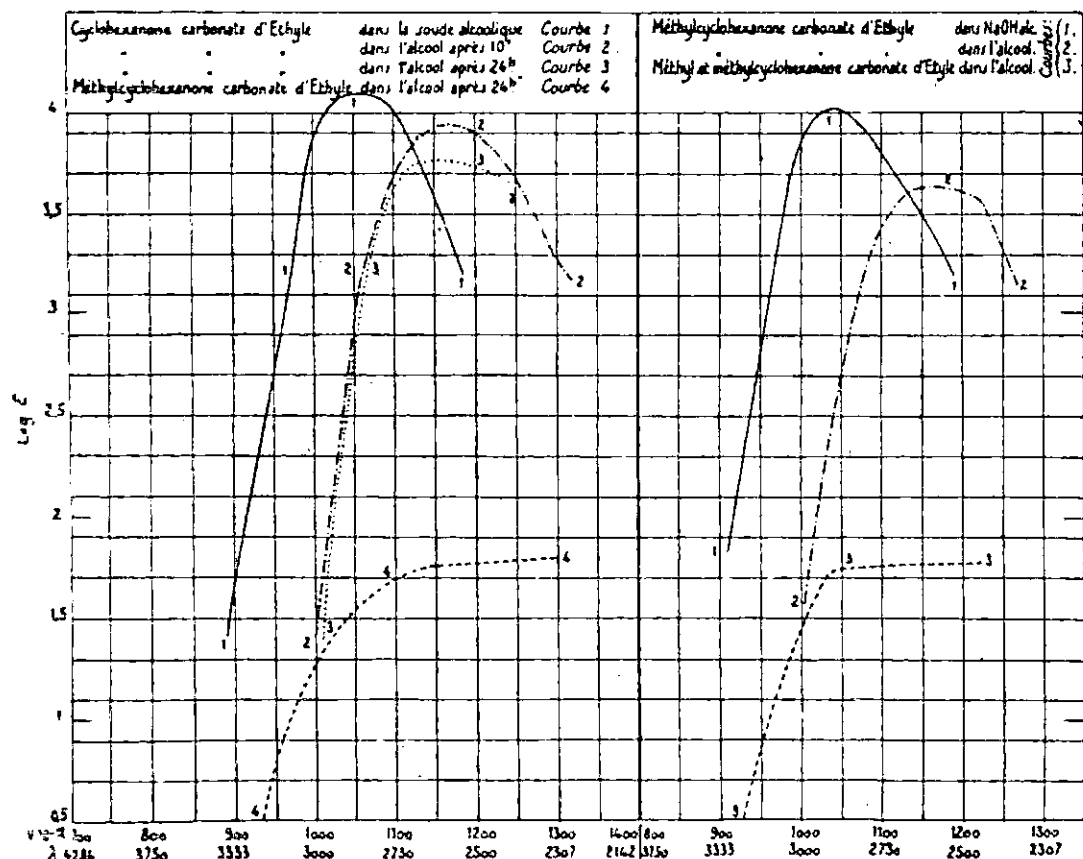
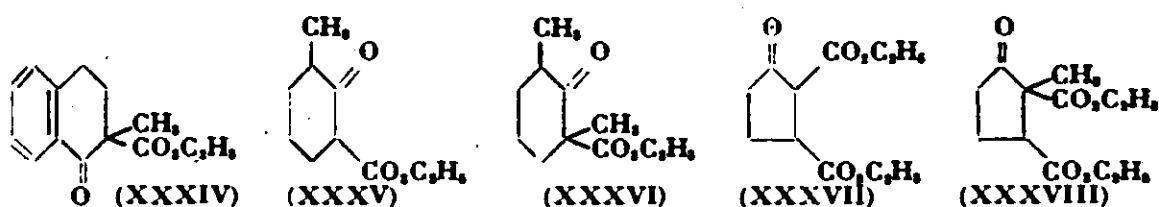


Fig. 2

le pourcentage d'énol du mélange : $x = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$. Il est bien évident que les formes énolique et cétonique *pures* ne sont pas isolables dans les conditions de l'expérience, mais du point de vue spectral, la forme énolique est assimilable à son dérivé sodé, et la forme cétonique, à son dérivé méthylé : par exemple, la forme énolique du cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle absorbera sensiblement comme le mélange allélotrope dissous dans la soude alcoolique; la forme cétonique absorbera comme le 2-méthyl-cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle (XXXI) qui n'est pas énohisable dans les conditions expérimentales choisies. De même, la forme cétonique du cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle sera spectroscopiquement assimilable au 2-méthyl-cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle (XXXII). On obtient ainsi des pourcentages d'énol à l'équilibre sensiblement concordants avec les chiffres fournis par Dieckmann. Par exemple, pour le cyclopentanone-2-carbonate d'éthyle (XXVI), on trouve : 6 0/0 de forme énolique dans l'alcool absolu (Dieckmann indique 6,4 0/0). Pour le cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle (XXVII), on trouve 57 0/0 de forme énolique dans l'alcool absolu (Dieckmann indique 60 0/0). Nous avons aussi effectué des mesures d'absorption sur des esters cyclanone- β -carboniques qui n'avaient pas été étudiés par Dieckmann. Ainsi, l' α -tétralone-2-carbonate d'éthyle (XXXIII) montre un pourcentage d'énol de 100 0/0 en milieu alcoolique.



Cette observation est en accord avec le fait chimique, qui veut que cet ester soit très facilement sodé ou potassé. Nous avons étudié aussi le cyclopentanone-2.3-dicarbonaté d'éthyle (XXXVII), qui a montré un pourcentage d'énol de 10 0/0 environ dans l'alcool à 95°, et le 6-méthyl-cyclohexanone-2-carbonate d'éthyle, qui a montré un pourcentage de 40 0/0 en énol en milieu alcoolique. En conclusion, il apparaît que :

1° Les esters cyclanone- β -carboniques sont facilement énohisables lorsqu'il n'existe pas de tension dans le cycle hydroaromatique, comme c'est le cas pour les cyclohexanone-carbonates d'éthyle. L'introduction de groupements méthyle augmente le taux d'énolisation; la présence de radicaux électronégatifs (carbéthoxyle dans l'exemple XXXVII) facilite également cette énohisation.

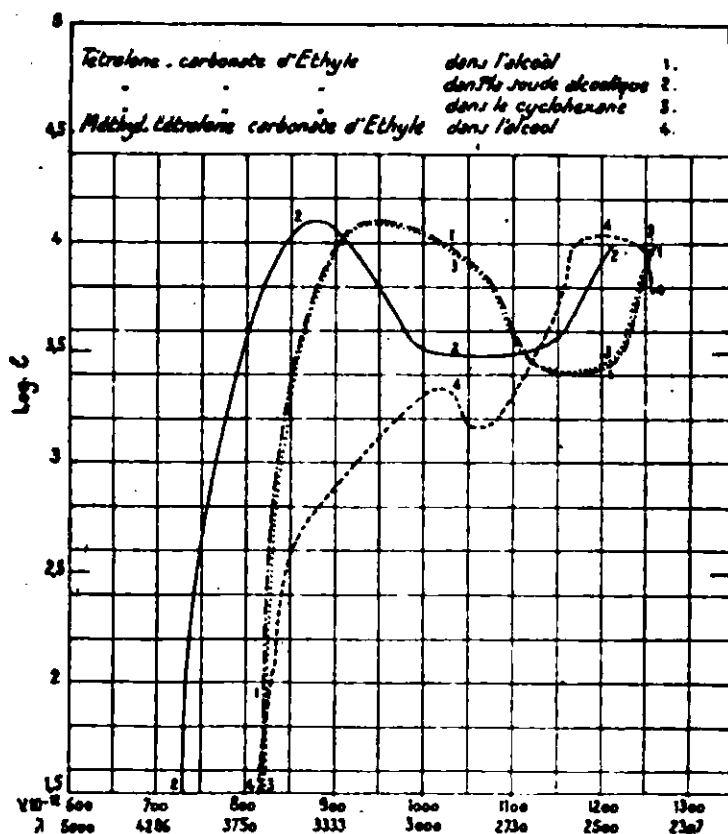


Fig. 3

2° L' α -tétralone-2-carbonate d'éthyle semble n'exister qu'à l'état de forme énolique pure ou sensiblement pure, alors que d'après Dieckmann, l'ester α -hydrindone-2-carbonique ne renferme que 25 0/0 environ d'énol;

3° Si le camphocarbonate d'éthyle est presque exclusivement cétonique, c'est en raison de la forte tension intraannulaire résultant de l'accolement de 2 cycles pentagonaux;

4° La méthode spectroscopique de détermination du pourcentage d'énol en ce qui concerne les esters cyclopentanone- β -carboniques, semble pouvoir concurrencer avantageusement la méthode au brome.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons utilisé pour les mesures optiques un spectrographe de Zeiss, muni d'un prisme de Hüfner. La source de rayons ultraviolets est une lampe à hydrogène Chalonge; le faisceau lumineux traverse 2 cuves superposées de même épaisseur, et contenant l'une le solvant, l'autre, la solution. L'intensité de la lumière qui pénètre dans le solvant peut être réduite dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant. Les rayons émergeant des cuves d'absorption traversent le prisme, qui permet de photographier simultanément les 2 spectres. Le coefficient

d'extinction est mesuré par la relation $\epsilon = \frac{1}{cd} \log_{10} \frac{I_0}{I}$, où I_0 est l'intensité lumineuse incidente, I , l'intensité de la lumière qui a traversé la solution, C la concentration moléculaire et d , l'épaisseur du liquide traversé. Lorsque, pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement entre la photographie du solvant et celle de

la solution, on a $\frac{I_0}{I} = \frac{2\pi}{\alpha}$ (α = angle du secteur tournant), d'où : $\epsilon = \frac{1}{cd} \log_{10} \frac{2\pi}{\alpha}$.

Les esters cyclopentanone- et cyclohexanone-2-carbonates d'éthyle ont été préparés par les méthodes classiques (cyclisation de l'adipate d'éthyle pour le premier, et décomposition du produit de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la cyclohexanone, pour le second). Ces corps ont été rectifiés plusieurs fois; les dérivés méthylés (XXXI) et XXXII) ont été obtenus par méthylation des dérivés sodés de (XXVI) et (XXVII) au moyen de ICH_3 . Le cyclopentanone-2,3-dicarbonate d'éthyle a été préparé selon Kay et Perkin (19); nous avons toutefois employé le β -bromopropionate d'éthyle à la place du β -iodopropionate d'éthyle. La condensation avec l'éthane-tricarboxylate d'éthyle sodé donne le butane- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tétracarboxylate d'éthyle E_{11} : 208°-210° avec de bons rendements; la saponification de ce corps et la décarboxylation se fait facilement; l'estérification se fait sur l'acide brut obtenu par chauffage avec de l'alcool pendant 60 heures. On obtient ainsi l' α,β,δ -butane-tricarboxylate d'éthyle E_{11} : 175°-178°; la cyclisation selon Kay et Perkin a fourni 60 g d'ester (XXXVII) à partir de 75 g du corps précédent. La méthylation en (XXXVIII) se fait selon Haworth et Perkin (20) (E_{11} : 166°). (D'après des données plus récentes de la littérature (23), il s'agirait pour le corps (XXXVII) d'un mélange de 2 isomères, où prédomine d'ailleurs de beaucoup le corps (XXXVII).)

Le corps (XXXV) a été préparé selon Kötze et Michels (21) en décomposant le produit de la condensation de l'oxalate d'éthyle sur l' α -méthylcyclohexanone en présence d'éthylate de Na; E_{11} : 113°. La méthylation en (XXXVI) se fait de la façon suivante : 37 g de (XXXV) sont traités par 4,6 g de Na pulvérisé dans 100 cm³ de toluène; après que tout le sodium ait disparu, on laisse refroidir, ajoute 28,5 g de ICH_3 , et chauffe au reflux 2 heures au bain d'huile. Après le traitement habituel, on obtient 30 g de liquide E_{11} : 115°-117°. L' α -tétralone-carbonate d'éthyle a été préparé selon Bachmann, Cole et Wilds (22) en condensant l'oxalate d'éthyle avec l' α -tétralone et décomposant le dérivé oxalylé ainsi obtenu. La méthylation en (XXXIV) se fait comme d'ordinaire (E_{11} : 120°-122°).

- (1) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.* 1943, 10, 139, 141. — (2) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Revue Scientifique*, 1941, 79, 644; 1942, 80, 130. — (3) KLYNE et ROBINSON *J. chem. Soc.* 1938, p. 1991. — (4) J. VON BRAUN *Liebig's Annalen*, 1927, 451, 39. — (5) *Ber.*, 1980, 08, 1308. — (6) *Ber.*, 1939, 72, 726. — (7) *J. amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 1611. — (8) *Ber.*, 1937, 70, 235. — (9) *Helv. chim. acta*, 1935, 18, 676. — (10) *J. chem. Soc.*, 1934, p. 368. — (11) *Ber.*, 1933, 06, 1422. — (12) *Ber.*, 1922, 55, 1687. — (13) *Ber.*, 1932, 56, 1725. — (14) *Bec. trav. chim., Pays-Bas*, 1938, 57 643. — (15) PLATTNER et ST. PFAU, *Helv. chim. acta*, 1937, 20, 224. — (16) *Bull. Soc. Chim.*, 1931 (4), 49, 23. — (17) *Ber.*, 1908, 41, 564. — (18) *Ber.*, 1922, 55, 2473. — (19) *J. chem. Soc.* 1906, 89, 1640. — (20) *J. chem. Soc.*, 1908, 88, 579. — (21) *Liebig's Annalen*, 1906, 348, 94. — (22) *J. amer. chem. Soc.*, 1940, 62, 882. (23) RUZICKA et COLLAB., *Helv. chim. Acta*, 1934, 17, 183.

**N° 33. — Dosage des molybdates complexes de strontium;
par MM. Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE (28.1.43).**

La calcination des molybdates complexes de strontium provoque l'insolubilisation partielle de l'anhydride molybdique, lorsqu'on déplace celui-ci par un acide fort. Dans ce cas, pour doser l'anhydride molybdique et l'oxyde de strontium, dans un même échantillon, on traite par du carbonate de sodium en excès. L'anhydride molybdique passe en solution sous forme de molybdate de sodium tandis que le strontium précipite sous forme de carbonate de strontium.

Les molybdates alcalins, en solution, sont susceptibles de donner, par double décomposition avec les sels de strontium, des molybdates complexes de strontium insolubles.

En vue de déterminer la constitution de ces molybdates, nous avons étudié une méthode permettant de doser séparément l'acide molybdique et l'oxyde de strontium dans un même échantillon.

Le problème est simple dans le cas des molybdates non calcinés, ceux-ci étant totalement solubles dans les acides chlorhydrique ou nitrique dilués (1).

Il n'en est plus de même lorsque le molybdate a été calciné au-dessus de 200-300°. Dans ce cas, l'anhydride molybdique est rendu partiellement insoluble. Déplacé par un acide fort, il donne une solution colloïdale, floculée par ébullition, tandis que l'oxyde de strontium passe en solution à l'état de sel de l'acide fort.

La méthode suivante permet d'éviter la fusion alcaline, opération longue et délicate et de séparer rapidement et quantitativement l'anhydride molybdique de l'oxyde de strontium.

Le molybdate de strontium, calciné, est traité à l'ébullition, pendant quelques minutes, par 10 cm³ à 20 cm³ d'acide chlorhydrique ou nitrique par étendu de son volume d'eau.

On évapore au bain de sable et on reprend par l'eau.

Le mélange comprenant le nitrate ou le chlorure de strontium en solution et l'acide molybdique, partiellement insolubilisé, est traité par une solution saturée de carbonate de sodium en présence de phénol-phtaleïne, jusqu'à coloration rouge persistante, indiquant un excès de carbonate de sodium.

Le strontium précipite à l'état de carbonate de strontium, tandis que l'anhydride molybdique passe en solution, sous forme de molybdate de sodium. On porte à l'ébullition, pour rassembler le précipité de carbonate de strontium, on filtre, on lave à l'eau alcoolisée au quart.

Le carbonate de strontium est dosé, par retour, à l'aide d'un excès d'acide sulfurique titré; on détermine l'excès par de la soude titrée, en présence de phénol-phtaleïne.

Dans le filtrat et les eaux de lavage, on dosera l'anhydride molybdique. Pour cela on commence par décomposer le carbonate de sodium en excès en acidifiant et en portant à l'ébullition.

Si l'attaque a été faite par l'acide chlorhydrique, on peut doser l'acide molybdique par le permanganate de potassium, après réduction préalable par le zinc, suivant la méthode de Pisani. Il peut être aussi dosé par précipitation, sous forme de molybdate de benzidine (2), de molybdate de baryum ou de molybdate de strontium.

Cette méthode a été vérifiée au point de vue qualitatif et quantitatif. Qualitativement, on recherche par colorimétrie la présence de l'acide molybdique dans le précipité de carbonate de strontium, après avoir dissous celui-ci, dans un excès d'acide nitrique. La réaction utilisée est celle du mélange de thiocyanate d'ammonium et de chlorure stanneux, qui, en présence de l'acide molybdique, donne un complexe molybdo-thiocyanique de couleur rouge sang. Les traces ainsi décelées ne dépassent pas le 1/100 de mmg.

Les vérifications quantitatives ont été faites en prenant un poids déterminé de molybdate de strontium en dosant chacun des composants et en comparant la somme de leur masse à la masse du composé.

La précision moyenne est de l'ordre de 1 0/0.

(1) RUSSBERG et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1900, 22, 772.

(2) M. CARREIRA et M^{lle} LASRU, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 5, 1271.

N° 34. — Remarques sur la classification périodique des éléments suggérées par des préparations de sels par voie sèche ou humide; par MM. Émile CARRIÈRE et Henri GUITER (28.2.43).

La place à donner au lithium et au sodium dans la classification périodique dépend de la catégorie de propriétés considérée pour ces métaux. Les réactions par voie sèche, dans lesquelles ces métaux interviennent à l'état d'atomes ou de groupes d'atomes, pousseraient à les rapprocher des alcalins lourds, potassium, rubidium, coesium. Mais les réactions par voie humide, au cours desquelles ces métaux se manifestent par leurs ions, conduisent à les situer en tête des métaux monovalents lourds, dont l'argent est le type.

La préparation des sels complexes par voie sèche et par voie humide a été poursuivie durant ces dernières années dans le laboratoire de M. Carrière. Nos recherches par voie sèche ont porté en 1939 sur la préparation des vanadates (1) et des niobates (2), par action des anhydrides vanadique et niobique sur des carbonates ou sulfates alcalins en excès; M. Giacomini a étudié, en 1941-1942, une préparation parallèle des tungstates; les résultats de cette étude n'ont pas encore été publiés.

Dès 1935, M. Guiter (3), en employant la voie humide, déterminait la composition des vanadates de 22 métaux.

En 1938, M. Riza Berkem (4) entreprenait l'étude des tungstates de sodium et alcalino-terreux.

Nous avons caractérisé les sels obtenus par le nombre p des atomes d'oxygène de l'oxyde métallique entrant en combinaison avec une molécule d'anhydride. Exemple: V, O, pK, O pour un vanadate de potassium.

Préparations par voie sèche.

Nous avons fait réagir l'anhydride vanadique sur les sulfates et carbonates, l'anhydride niobique sur les carbonates seulement des 5 métaux alcalins, pris en excès. M. Giacomini a fait agir l'anhydride tungstique sur les carbonates et sulfates de potassium et de sodium, ainsi que sur le carbonate de lithium.

Nous rassemblons en un tableau les diverses valeurs de p des sels ainsi obtenus :

	Li	Na	K	Rb	Cs
Sulfates en excès sur V_2O_5	0,8	0,66	0,66	0,5	0,5
Carbonates en excès sur V_2O_5	3	3	2	2	2
Carbonates en excès sur Nb_2O_5	5	5	5	4	4
Sulfates en excès sur WO_3		1	0,5		
Carbonates en excès sur WO_3	2	1	1		

Nous avons déjà commenté (1) le sens de la variation de p , en étendant en quelque sorte à la chimie minérale la notion d'empêchement stérique. Les résultats de M. Giacomini, non encore publiés, sont venus confirmer les hypothèses déduites de nos propres expériences.

Nous voudrions souligner en outre qu'au cours des réactions par voie sèche à des températures élevées, les 5 métaux étudiés forment une série homogène ne présentant pas de discontinuités, ni de groupes isolés. Lorsqu'ils ne réagissent pas à l'état d'ions, ils justifient donc parfaitement les classifications périodiques qui les placent dans une même colonne.

Préparation par voie humide.

Si nous considérons une série de métaux bien homogènes, comme les trois alcalino-terreux — auxquels on peut joindre le plomb qui ressemble à un alcalino-terreux lourd — nous pouvons tracer les courbes représentant les variations de p en fonction du pH sur un même graphique (courbes I). Nous remarquons que ces courbes s'ouvrent en éventail à partir des pH élevés et ont une pente moyenne d'autant plus forte que la masse atomique du métal est plus faible. A un pH donné correspond donc un sel d'autant plus basique que le métal est plus lourd.

Dans une même famille de métaux, l'oxyde métallique apparaît comme d'autant plus fortement attaché, qu'il correspond à un métal de masse atomique plus forte.

(1) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 692.

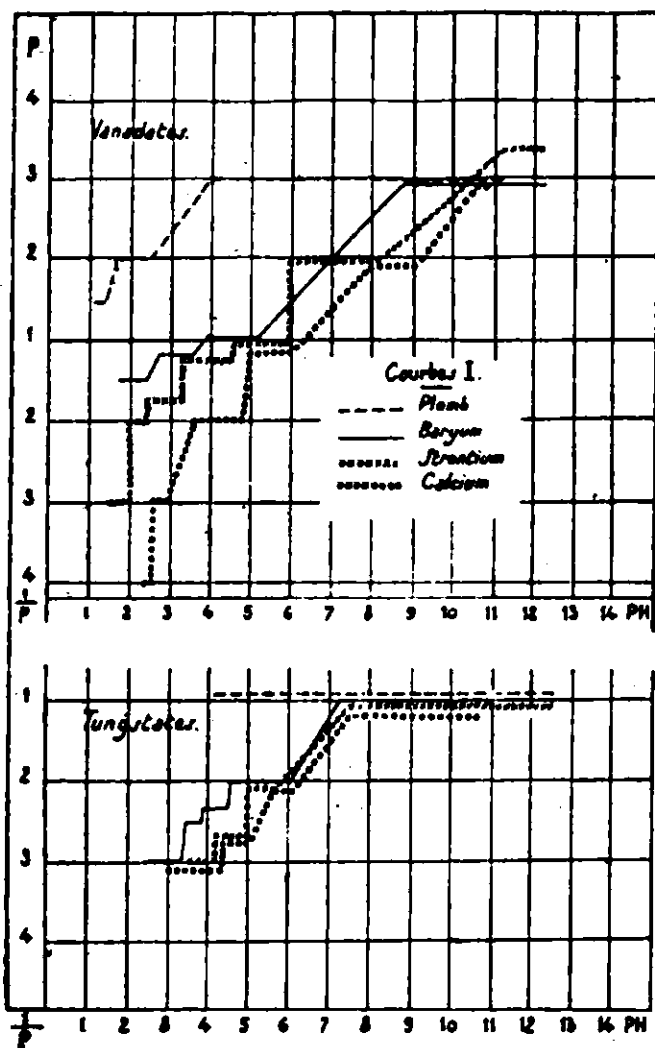
(2) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 693.

(3) GUITER, *Ann. Chim.*, 1941, 11^e série, 18, 5 à 32.

(4) RIZA BERKEM, *Thèse*, 1939, Montpellier.

(1) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 692.

Les variations de pH provoquent moins de changement, dans la composition de sels complexes d'un métal de masse atomique élevée, que dans la composition de sels complexes d'un métal de masse atomique faible. Le nombre de composés obtenus est aussi généralement plus faible pour les sels d'un métal de masse atomique élevée que pour les sels de masse atomique faible.



Si nous traçons les mêmes courbes pour les vanadates et les molybdates alcalins (courbes II), nous constatons que la courbe relative au potassium se situe en bas et à droite par rapport à celle relative au sodium; elle vient se mêler à la courbe du lithium. La courbe de l'ammonium est voisine de celle du potassium. Ces métaux ne se correspondent donc pas, comme l'on pourrait s'y attendre, dans une série homogène. Mais si, sur le même graphique nous ajoutons les courbes relatives à l'argent et au mercure mercureux, elles se placent, par rapport à celles du lithium et du sodium, comme celles d'une série homogène. Il semble donc qu'une classification périodique tenant compte de réactions d'ions, devrait plutôt placer le sodium et le lithium en tête de la colonne, cuivre, argent, or.

Le mercure mercureux ressemble aux métaux monovalents ou, plus exactement, deux atomes de mercure mercureux ressemblent à deux atomes de métaux monovalents.

Une autre analogie remarquable est celle du plomb et des alcalino-terreux.

Conclusions.

La remarque essentielle que nous avons pu faire est celle-ci :

Si l'on s'appuie sur les propriétés chimiques des éléments pour choisir une classification périodique rationnelle, des contradictions peuvent apparaître et il en est, par exemple, ainsi selon que l'on opère par voie sèche ou humide pour l'ensemble des métaux monovalents. On est conduit aux deux classifications possibles :

ces béciers nous avons ajouté des quantités, variables avec l'essai, d'acide chlorhydrique 10 N (20 et 10 cm³) et N (50 cm³ à 1 cm³), d'acide acétique pur (20 cm³ à 1 cm³) et N (10 cm³ à 2 cm³), de potasse N (1 cm³ à 60 cm³). Nous avons mesuré par colorimétrie les pH obtenus entre 0,2 et 12,6. Hors de ces limites, les deux essais chlorhydriques très acides — devaient atteindre des pH voisins de — 0,4 et — 0,7 et les essais fortement alcalins devaient monter jusqu'aux environs de pH = 13,8. En milieu acétique le pH minimum que nous avons réalisé était de 2,8.

Contrairement à ce que nous avons observé en présence d'ions sodium, la courbe de neutralisation, obtenue en portant les pH en ordonnées et les cm³ d'acide en abscisses, ne présente qu'une seule montée à point d'inflexion vertical avec les ions chlorhydriques. Ce point d'inflexion correspond au molybdate normal et la partie verticale de la courbe s'étend de pH 7 à pH 12. Nous n'avons par conséquent pas en solution le sel 4 MoO₃.M₂O, que décelait par un autre point d'inflexion, de pH 1,9 à 4,4, la courbe de neutralisation correspondant aux molybdates de sodium. Je puis au contraire signaler d'ores et déjà que la courbe de neutralisation correspondant aux molybdates de lithium — ces sels sont en cours d'étude — présente les deux points d'inflexion et est, par conséquent, identique à celle des molybdates de sodium.

Au contraire, en présence d'ions acétiques, la courbe de neutralisation correspondant aux molybdates de sodium ne présentait qu'un seul point d'inflexion de pH 7 à pH 12. La courbe de neutralisation relative aux molybdates de potassium présente bien ce même point d'inflexion, correspondant au molybdate normal; mais elle en présente, en outre, un second, de pH 4,8 à 6,2. Il correspond à l'addition de 14 cm³ d'acide acétique normal à 25 cm³ de molybdate normal, par conséquent, à l'existence de l'ion paramolybdique du sel 7 MoO₃. 3 K₂O.

Contrairement toujours aux observations faites en milieu sodique (et lithique), les additions d'acide chlorhydrique supérieures à 15 cm³ d'acide normal par 25 cm³ de molybdate normal (pH < 2,6) déterminent instantanément un abondant précipité blanc d'acide molybdique MoO₃. H₂O. Ce précipité blanc se dissout dans un grand excès d'acide chlorhydrique, pratiquement pour les valeurs négatives du pH. Il se produit le même phénomène par addition d'acide acétique pur (pH < 4,8) mais, dans ce cas, il n'y a jamais redissolution du précipité dans un excès d'acide. Nous avons séparé ces précipités et placé les 34 béciers dans des armoires-dessiccateurs. La durée d'apparition des premiers cristaux a varié de 15 jours pour les essais acides à 10 mois pour les essais basiques, à une température de 10° à 20° C.

Analyse des produits obtenus.

Dans les produits obtenus, nous pouvions nous attendre à trouver, outre les molybdates de potassium, du chlorure de potassium en présence d'ions chlore, de l'acétate de potassium en présence d'ions acétiques, des traces de carbonate de potassium dans les essais très basiques et de l'eau de cristallisation. Nous avons dosé :

- l'eau, par perte de poids à 300°;
 - l'anhydride molybdique par acidimétrie à deux indicateurs (méthode employée pour les molybdates de sodium), en additionnant préalablement de sulfate de sodium la solution de molybdate de potassium. On se trouve ainsi ramené au dosage acidimétrique de l'anhydride molybdique en présence d'ions sodium, et l'on a alors le double point d'inflexion permettant ce dosage;
 - le chlorure de potassium, sous forme de chlorure d'argent, dans une solution assez fortement nitrique pour éviter la précipitation de molybdate d'argent ou de sulfate d'argent;
 - l'acétate de potassium par acidimétrie pratiquée sur le distillat de la solution d'une prise d'essai, additionnée d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide de l'hélianthine, puis évaporée à sec;
 - le carbonate de potassium par acidimétrie en présence de phénolphthaléine.
- Ces dosages sont donc identiques à ceux pratiqués sur les molybdates de sodium.

Molybdates de potassium obtenus.

1. — En présence d'ions chlorhydriques :

- 1° De pH = 0 à pH = 2,6 nous avons obtenu un précipité instantané blanc d'acide molybdique MoO₃.H₂O;
- 2° De pH = — 0,7 à pH = 0,7 nous recueillons au bout de 1 à 3 mois des cristaux cubiques blancs de chlorure de potassium;
- 3° Pour les valeurs négatives du pH et au bout de 4 mois environ — après

l'extraction du chlorure de potassium — l'évaporation amène la formation d'une sorte de gomme brune extrêmement visqueuse. Séchée, elle donne une poudre très fine crème qui est de l'anhydride molybdique. Par fusion, ce produit bleuit;

4° De $pH = 0,7$ à $pH = 7$ nous obtenons en un laps de temps de 3 semaines à 1 mois un produit cristallin blanc qui est du paramolybdate de potassium $7 MoO_3, 3 K_2O, 22 H_2O$;

5° De $pH = 0,7$ à 7 nous recueillons en 2 mois, après le paramolybdate, des cristaux de chlorure de potassium.

11. — En présence d'ions acétiques :

1° De $pH = 2,8$ à $pH = 7$ nous obtenons en 3 semaines environ un produit cristallin blanc qui est du paramolybdate de potassium $7 MoO_3, 3 K_2O, 22 H_2O$;

2° De $pH = 6,3$ à 11,6 nous avons au bout de 2 mois un produit cristallin blanc de formule $4 MoO_3, 3 K_2O, 2 H_2O$.

Ce composé, de constitution intermédiaire entre le paramolybdate et le molybdate normal, n'a pas été signalé — pas plus que le composé intermédiaire.

$3 MoO_3, 2 Na_2O, 10 H_2O$ que nous avons trouvé aussi en milieu acétique;

3° De $pH 2,8$ à 7 il cristallise au bout de 5 mois par évaporation à sec de l'acétate de sodium.

III. — Le molybdate normal.

Il cristallise dans toutes les solutions de pH supérieur à 7.

1° Pour les pH compris entre 7 et 11,7 on n'obtient au bout de 5 mois environ que de petits grains blancs qui paraissent répondre à la formule $MoO_3, K_2O, 1,5 H_2O$. Il est difficile d'affirmer que cette eau est de cristallisation; cependant, nous avons trouvé sa teneur constante dans les divers essais;

2° Pour les pH supérieurs à 11,7 le produit est bien cristallisé, contrairement à l'affirmation (sans référence) du traité de M. Pascal. Le sel est anhydre MoO_3, K_2O et le délai d'apparition des premiers cristaux est de 7 à 10 mois. Les dimensions des cristaux et leur aspect sont sous la dépendance du pH :

— de $pH = 11,7$ à 12,8 nous obtenons des aiguilles cristallines de 4 mm sur 1 mm. environ;

— pour $pH = 12,9$ et pour $pH = 13,8$ nous obtenons des cristaux plus massifs dont la longueur est de l'ordre du centimètre et les dimensions transversales de 3 à 4 mm;

— pour $pH = 13,1$ à 13,4 et pour $pH = 13,6$ la longueur des cristaux dépasse le cm alors que les dimensions transversales sont de l'ordre de 2 à 3 mm;

— enfin pour $pH = 13,5$ nous obtenons de grandes tables transparentes de 3 cm de long sur 1 cm de large.

Il y a donc un optimum de cristallisation pour $pH = 13,5$ et la décroissance des dimensions cristallines est à peu près symétrique par rapport à cet optimum.

Conclusions.

Parmi les molybdates de potassium, deux sels sont spécialement favorisés quant à l'étendue de la zone de pH dans laquelle ils sont susceptibles de prendre naissance : le molybdate normal MoO_3, K_2O anhydre au-dessus de $pH 7$; le paramolybdate $7 MoO_3, 3K_2O, 22 H_2O$ au-dessous de $pH 7$ en présence d'ions acétiques et de $pH 0,7$ à 7 en présence d'ions chlorhydriques. Au contraire, pour les sels de sodium, le molybdate normal à $2 H_2O$ apparaissait dès les pH chlorhydrique 1,9 et acétique 5,5 tandis que le paramolybdate à $10 H_2O$ ne cristallisait qu'en milieu acétique et dans un intervalle très court de $pH 3,5$ à 4,3.

En présence d'ions potassium, il ne se forme pas un tétramolybdate du type $4 MoO_3, M_2O$; ceci nous explique la différence de forme de la courbe de neutralisation et aussi les précipitations d'acide molybdique en milieu fortement acide.

Enfin, en présence d'ions acétiques seulement et de $pH 6,3$ à 11,6, nous avons vu apparaître, après le paramolybdate et avant le molybdate normal MoO_3, K_2O , un molybdate nouveau de formule $4 MoO_3, 3 K_2O, 2 H_2O$. Nous avons trouvé aussi un sel intermédiaire pour le sodium de formule $3 MoO_3, 2 Na_2O, 10 H_2O$ en milieu acétique et seulement de $pH 4,1$ à 6,4.

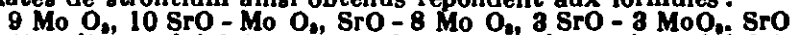
Par ailleurs, nous avons à nouveau constaté l'influence du pH sur les dimensions des cristaux; ici encore, il y a un optimum de cristallisation pour $pH = 13,5$.

N° 36. — Étude de la précipitation des molybdates de strontium en fonction du pH et dosage de l'acide molybdique sous forme de molybdate de strontium; par MM. Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE (28.1.43).

La précipitation des solutions de molybdates alcalins par un sel de strontium donne lieu à la formation de molybdates complexes, dont la composition varie avec le pH.

L'emploi de réactifs très concentrés favorise la formation de molybdates de strontium plus condensés en anhydride molybdique.

Les molybdates de strontium ainsi obtenus répondent aux formules :



La précipitation d'un molybdate pour un dosage sous forme de molybdate de strontium MoO_3Sr doit s'effectuer pour un pH compris entre 6 et 8.

Généralités.

La précipitation des solutions de molybdates alcalins par les sels de strontium donne lieu à la formation de molybdates complexes, dont la composition varie avec le pH.

Dans de grandes limites, la concentration des réactifs n'influe pas sur la composition du précipité; néanmoins, l'emploi de solutions très concentrées de molybdates alcalins favorise la formation de complexes plus riches en anhydride molybdique. Les précipitations ont été effectuées à partir de solution de paramolybdate

d'ammonium à $1/70$ de $\frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$, de paramolybdate d'ammonium à $1/7$ de $\frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$

et de molybdates de sodium à $1 \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$.

Les variations de pH sont obtenues par addition de quantités déterminées soit de soude normale, soit d'acide acétique, soit d'acide chlorhydrique à 25 cm^3 de la solution de molybdate alcalin.

Obtention des molybdates de strontium.

La solution de strontium alcalinisée ou acidifiée est portée pendant 5 minutes à l'ébullition, le pH est déterminé après refroidissement, à 20° , au calorimètre Hellige.

La précipitation du molybdate alcalin par le chlorure de strontium à 10 0/0 en excès est ensuite pratiquée à l'ébullition.

Pour des pH supérieurs à 6, la précipitation de l'abhybride molybdique est quantitative.

Pour des pH inférieurs à 6, il est nécessaire d'ajouter des quantités croissantes d'alcool.

Les précipitations effectuées à partir du paramolybdate d'ammonium ne peuvent être poursuivies lorsque le pH descend au-dessous de 2,1. En effet, le paramolybdate d'ammonium précipite lui-même, en milieu trop acide.

Après précipitation, le molybdate de strontium est filtré, lavé, séché, pesé.

Le pH du filtrat est mesuré à nouveau au comparateur Hellige.

L'analyse des molybdates complexes de strontium est pratiquée suivant une méthode originale, qui fait l'objet d'un mémoire.

RÉSULTATS.

1° La précipitation étant effectuée à partir de la solution de paramolybdate d'ammonium à $1/70$ de $\frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$, dans les conditions expérimentales qui ont été indiquées, on obtient les résultats suivants :

Le pH de la solution de paramolybdate d'ammonium étant, avant précipitation, compris entre 12,4 et 11,4 la composition du molybdate de strontium est $9 \text{ MoO}_3, 10 \text{ SrO}$.

Le pH de la solution de molybdate d'ammonium étant compris entre 11,4 et 5,1 la composition du molybdate obtenu est le molybdate normal $\text{Mo O}_3, \text{Sr}$.

Les variations de pH ont été obtenues au moyen de soude normale. Il convient de tenir compte, dans cette zone de pH, de la correction à apporter par suite de la carbonatation de la soude. Le taux de carbonatation est déterminé volumétriquement. Le pH de la solution de molybdate d'ammonium étant compris entre 4,8 et 3,5, la composition du molybdate obtenu est MoO_3, Sr . Les variations de pH ont été réalisées dans cette série d'essais au moyen d'acide acétique normal ou pur.

C'est encore le molybdate de strontium MoO_4Sr que l'on obtient en abaissant le pH de la solution jusqu'à 3,3 à l'aide d'acide chlorhydrique normal;

2° La précipitation étant effectuée à partir de la solution de paramolybdate d'ammonium à $1/7$ de $\frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$, dans les conditions expérimentales indiquées, on obtient les résultats suivants :

Le pH de la solution de molybdate d'ammonium étant supérieur à 5,4, la composition du molybdate de strontium obtenu est MoO_4Sr .

Les variations de pH sont obtenues à l'aide de soude normale.

Le pH de la solution de molybdate d'ammonium étant compris entre 2,9 et 2,1, la composition du polymolybdate obtenu est $3 \text{ MoO}_3, \text{SrO}$.

Les variations de pH sont réalisées à l'aide d'acide chlorhydrique normal;

3° La précipitation étant effectuée à partir de la solution de molybdate de sodium à $1 \frac{\text{mol. g}}{\text{litre}}$, on obtient les résultats suivants :

Le pH de la solution de molybdate de sodium étant supérieur à 4,7, la composition du molybdate de strontium obtenu est MoO_4Sr , les variations de pH étant réalisées à l'aide de soude normale.

Le pH de la solution de molybdate de sodium étant compris entre 3,4 et 1,9, la composition du molybdate de strontium obtenu est $8 \text{ MoO}_3, 3 \text{ SrO}$.

Les variations de pH sont obtenues à l'aide d'acide chlorhydrique normal.

Dosage de l'acide molybdique sous forme de molybdate de strontium.

Cette étude permet de préciser les conditions d'acidité nécessaires, pour obtenir un dosage correct de l'acide molybdique sous forme de molybdate de strontium (1). La précipitation doit s'effectuer en milieu de pH compris entre 8 et 6 pour être quantitative. Le mode opératoire suivant permet de réaliser ces conditions. La solution de molybdate est amenée au pH de virage de la phénol phtaléine, à l'aide de soude. On ajoute alors 0,5 cm³ environ d'acide acétique normal et 10 cm³ d'une solution d'acétate de sodium à 2 0/0, pour un volume initial de 40 cm³. On réalise ainsi une solution tampon, qui évite de trop grandes variations de pH au cours de la précipitation. On précipite le molybdate de strontium (1) à l'ébullition par du chlorure de strontium à 10 0/0. On filtre.

Le pH du filtrat, après séparation du précipité, doit être compris entre 6,5 et 5,5. Le précipité est lavé à l'eau alcoolisée au quart, ensuite légèrement calciné. La précision moyenne est de l'ordre de 0,5 0/0.

N° 37. — Sur les propriétés des alcoolats métalliques par P. BRUN (28.1.43).

Nous avons voulu mettre en évidence les similitudes qui existent entre les propriétés physiques des sels métalliques en solution et celles des alcoolats des métaux alcalins. L'étude des phénomènes électriques qui accompagnent la formation de ces composés, leurs potentiels de dissociation, les valeurs des nombres de transports des ions qui résultent de leur dissociation et de leur degré d'ionisation, nous permettent de conclure en faveur de cette similitude.

I. — Formation des alcoolats métalliques.

Dans un travail antérieur (1), nous avons montré que la formation des organomagnésiens, organocalciques et organoaluminiques est accompagnée de phénomènes électriques analogues à ceux qui se manifestent lors de la dissolution d'un métal dans un acide, et n'en diffèrent que par les quantités d'électricité mises en jeu : autrement dit que l'atome de carbone sur lequel se fait la liaison doit posséder des électrovalences. Nous avons étudié ensuite les alcoolats métalliques, au même point de vue.

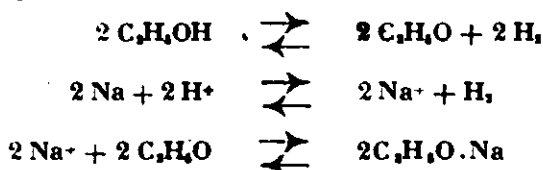
On sait que dans les composés métalliques dérivés des alcools, le métal n'est pas fixé directement sur l'atome de carbone : ce ne sont donc pas des organométalliques vrais. On ne peut pas dire non plus que ce soient des sels métalliques vrais, puisqu'ils sont complètement décomposés par l'eau. On doit donc les considérer comme des composés intermédiaires, sur la constitution desquels on n'est

(1) Ber., 1891, 84, 2982.

pas absolument d'accord. Huckel n'a-t-il pas prétendu, par exemple, que les sels des alcools cycliques peuvent exister sous deux formes tautomères telles que :



Hantsch, également, prétend que, en solution, il existerait les deux formes, une covalente et une électrovalente, mais cette théorie n'est pas encore admise par tous. D'autres auteurs pensent enfin que la formation des alcoolats se ferait par le processus ionique suivant :



Entin, bien que les alcools soient à peine des électrolytes, on sait qu'ils sont un peu conducteurs et leurs propriétés électriques ont été bien établies par de nombreux auteurs allant de Häggling (2) à Eilene White (3). Tout ce que nous pouvons conclure des travaux antérieurs c'est que les réactions de formation des alcoolats peuvent être expliquées par des réactions d'homovalence aussi bien que d'électrovalence.

Entre les divers modes de formation des alcoolats, nous n'avons envisagé que l'action directe d'un métal sur un alcool, pour conserver le parallélisme avec nos essais antérieurs. On sait que cette attaque devient d'autant plus lente que le poids moléculaire de l'alcool augmente. On sait aussi que, en solution non diluée, la réaction dégage assez de chaleur pour donner naissance à des réactions secondaires. On sait aussi que la réaction n'est aisée qu'avec les métaux les plus électropositifs : brutale avec alcalins, elle est lente avec les alcalino-terreux et presque nulle avec l'aluminium. Nous signalons que la dissolution du sodium dans le méthanol et l'éthanol a été mesurée par Szper (4), en notant le volume sd'h-drogène dégagé dans un temps donné. Il a trouvé une équation de la forme

$$\frac{dV}{dT} = K(c)$$

Nous pensons que notre méthode d'étude électrique permet de suivre avec plus de facilité et d'exactitude la marche du phénomène.

Technique. — Comme nous devons opérer à température constante, nous avons étudié seulement l'action des deux premiers alcools primaires sur le sodium, le potassium et le magnésium, en diluant les solutions avec de l'éther anhydre pour diminuer la violence de l'attaque.

Nous avons pris l'alcool méthylique (pur Poulenc) exempt de l'acétone, que nous avons redistillé après plusieurs jours de contact, sur de la chaux vive. Constantes du produit : $E_b = 64^{\circ},6$. $D = 0,796$.

Nous avons pris l'alcool éthylique (pur du Service des Poudres) que nous avons déshydraté par la technique habituelle : le laisser en contact avec de la chaux fraîchement calcinée, le faire bouillir à reflux, puis le déshydrater sur de la chaux obtenue par calcination au rouge du carbonate de calcium. Nous obtenons ainsi un produit anhydre dont les constantes sont : $E_b = 78^{\circ},3$ et $D_{15} = 0,785$.

Le sodium et le potassium ont été purifiés par fusion sous une couche de toluène sec; le magnésium était du produit dit pour Grignard. L'éther était desséché sur du fil de sodium, suivant la méthode classique. Nous avons pris le même montage : une électrode de platine et une du métal étudiés, étaient plongées dans la solution et reliées extérieurement, soit à l'électromètre, soit au microampèremètre. La difficulté que nous avons rencontrée était de constituer une électrode avec un métal mou et fusible. Nous avons essayé de fixer le morceau de métal par une extrémité, en l'enroulant avec un fil de platine très fin, mais dès que l'attaque commençait, il s'échauffait, fondait et glissait dans la solution. Nous avons alors coulé des cylindres de métal dans des tubes de verre, de façon que l'extrémité du cylindre affleure à la sortie du tube, l'autre extrémité étant poussée par un fil de platine pour faire le contact et par une tige de verre formant piston, pour faire avancer le métal au fur et à mesure de sa dissolution; on assurait ainsi un contact régulier entre le métal et la solution.

Pour le magnésium, nous avons employé tantôt des lames, tantôt des rubans minces.

Nous avons vérifié d'abord, en plongeant les différents métaux dans l'éther, qu'il n'y a pas de courant, donc pas d'attaque. Dans le cas particulier des alcoolats

de magnésium, la réaction étant difficile à froid, nous avons pris la technique signalée par M^{lle} Quinet (5), et qui consiste à ajouter à l'alcool que l'on veut étudier des traces d'amalgame de magnésium pour amorcer la réaction.

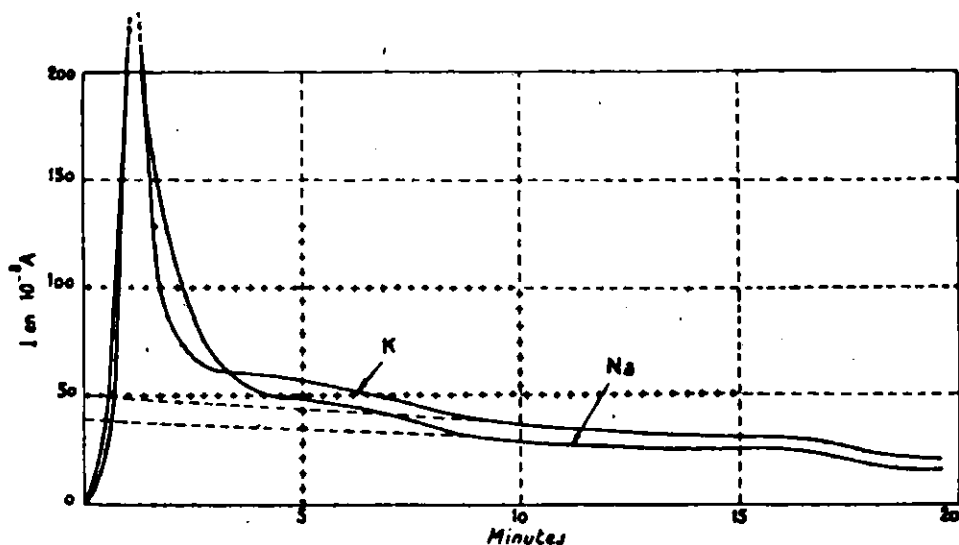
Résultats de nos mesures.

1° Variations de l'intensité en fonction du temps :

Exemple d'une opération :

La solution est à la concentration de une molécule d'alcool méthylique dans 1.000 cm³ d'éther; les variations d'intensités des courants engendrés ont été mesurés de 30 en 30 secondes; les résultats sont exprimés en 10⁻⁸ ampères. Nous donnons les résultats dans le cas d'une électrode de sodium et d'une électrode de potassium.

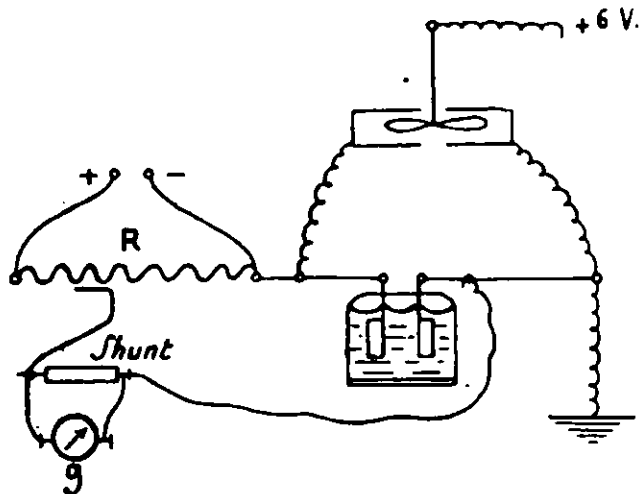
Nous constatons que ces métaux, même en présence de solutions diluées, donnent lieu à une attaque violente. L'intensité passe par un maximum, puis le courant décroît lentement. La courbe est analogue à celle que l'on obtient dans la dissolution du magnésium dans les éthers halogénés;



2° Nous avons voulu tenter de mesurer les variations des intensités des courants observés en fonction des concentrations des solutions actives. Avec les alcools, concentrés aucune mesure n'est possible, la réaction étant trop violente. Nous avons seulement étudié des solutions de concentrations en alcools égales à N, 2,5, N, 5, N, 10, N avec les alcalins. Pour le magnésium, au contraire, ce n'est qu'à partir des concentrations supérieures à cinq fois la normale que nous constatons l'apparition d'un courant, et encore avec un microampèremètre très sensible.

De plus, les résultats obtenus étant variables avec l'échantillon de magnésium, nous ne pouvons donner que l'ordre de grandeur du phénomène.

Nous avons voulu également déterminer les potentiels de dissolution des métaux dans les alcools.



Mesure des tensions de dissociation avec un électromètre à quadrant.

Nous avons adopté la même disposition que pour les mesures avec les organo-magnésiens : le platine est relié au sol et le métal étudié au quadrant de l'électromètre. On constate ainsi que le métal que l'on fait réagir se charge positivement et la solution négativement. Les potentiels observés sont de l'ordre de grandeur des potentiels de dissolution des métaux correspondants dans les solutions acides aqueuses, mais la violence de la réaction, au départ, ne nous a pas permis d'obtenir des résultats rigoureusement constants d'une opération à l'autre, aussi préférons-nous ne donner aucun nombre, nous contentant d'indiquer le signe des charges électriques mises en jeu.

TABLEAU I.

Sodium		Potassium	
I ₀	0,0	I ₀	0,0
I ₁	40,0	I ₁	18,0
I ₂	200,0	I ₂	200,0
I ₃	160,0	I ₃	150,0
I ₄	120,0	I ₄	70,0
I ₅	90,0	I ₅	72,0
I ₆	65,0	I ₆	70,0
I ₇	65,0	I ₇	66,0
I ₈	50,0	I ₈	62,0
I ₉	48,0	I ₉	60,0
I ₁₀	45,0	I ₁₀	60,0
I ₁₁	49,0	I ₁₁	60,0
I ₁₂	45,0	I ₁₂	60,0
I ₁₃	43,0	I ₁₃	58,0
I ₁₄	42,0	I ₁₄	51,0
I ₁₅	38,0	I ₁₅	46,0
I ₁₆	34,0	I ₁₆	41,0
I ₁₇	32,0	I ₁₇	38,0
I ₁₈	32,0	I ₁₈	36,0
I ₁₉	28,0	I ₁₉	35,0
I ₂₀	28,0	I ₂₀	35,0
I ₂₁	25,0	I ₂₁	35,0
I ₂₂	24,0	I ₂₂	32,0
I ₂₃	23,0	I ₂₃	33,0
I ₂₄	22,0	I ₂₄	35,0
I ₂₅	22,0	I ₂₅	33,0
I ₂₆	22,0	I ₂₆	33,0
I ₂₇	22,0	I ₂₇	33,0
I ₂₈	23,0	I ₂₈	29,0
I ₂₉	22,0	I ₂₉	26,0
I ₃₀	22,0	I ₃₀	30,0
I ₃₁	22,0	I ₃₁	26,0
I ₃₂	22,0	I ₃₂	28,0
I ₃₃	21,0	I ₃₃	28,0
I ₃₄	20,0	I ₃₄	19,0
I ₃₅	20,0	I ₃₅	25,0
I ₃₆	20,0	I ₃₆	18,0
I ₃₇	18,0	I ₃₇	18,0
I ₃₈	16,0	I ₃₈	18,0
I ₃₉	12,0	I ₃₉	14,0
I ₄₀	12,0	I ₄₀	14,0

TABLEAU II.

Alcools	CH ₃ .OH	I en 10 ⁻⁴ A	CH ₃ .CH ₂ .OH	I en 10 ⁻⁴ A
	Mol par litre		Mol par litre	
Na	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,025	1	0,015
	2,5	0,300	2,5	0,080
	5,0	3,00	5,0	environ 1
K	1	0,020	1	0,010
	2,5	0,200	2,5	0,070
	5,0	1,200	5	0,200 à 0,25
Mg	10	0,080	10	indéterm.
	100 0/0 pur	1,0 à 1,2	100 0/0 pur	0,8 à 0,9

Réversibilité des phénomènes observés.

A titre de vérification, nous avons voulu étudier la réversibilité des phénomènes électriques qui accompagnent la formation des alcoolats métalliques. Nous avons constitué une cellule au moyen d'un vase clos de 50 cm³ muni de trois électrodes de mercure de même surface (un demi cm² environ). Deux de ces électrodes peuvent

être tour à tour reliées à un circuit extérieur alimenté par une batterie de 110 volts et comprenant une résistance variable montée en potentiomètre. En dérivation aux bornes de la cellule, on peut brancher soit un voltmètre au 1/10, soit un électromètre à quadrant; dans le circuit on place un microampèremètre.

On met dans la cellule une solution diluée d'alcoolat alcalin dans l'alcool, puis on l'enferme dans un thermostat réglé à 25°. En reliant les électrodes successivement, deux par deux, à l'électromètre, on vérifie d'abord qu'il n'existe aucune différence de potentiel entre elles.

On fait ensuite passer, entre deux électrodes, un courant de l'ordre de 10^{-4} A, sous une tension voisine de 2 volts. On constate, à l'anode, la formation d'un oxyde noir de mercure, et à la cathode la formation d'un amalgame du métal alcalin, ce que l'on vérifie par ses propriétés chimiques.

Après 30 minutes, on coupe le courant et l'on relie les électrodes ayant servies à l'électromètre statique, et l'on constate cette fois qu'il existe entre elles une différence de potentiel. Si l'on relie enfin la cathode et la troisième électrode (en mercure non attaqué) par un circuit extérieur on constate qu'il existe entre elles une différence de potentiel sensiblement voisine de deux volts, et de sens inverse de celle que l'on a fait agir pour l'électrolyse. Si nous relions ces deux électrodes (mercure pur et mercure amalgamé), nous constatons à travers le microampèremètre, le passage d'un courant de décharge dans ce circuit courant dont l'intensité décroît très vite.

La capacité d'un élément ainsi constitué étant très faible, on conçoit que le courant de décharge tombe très vite.

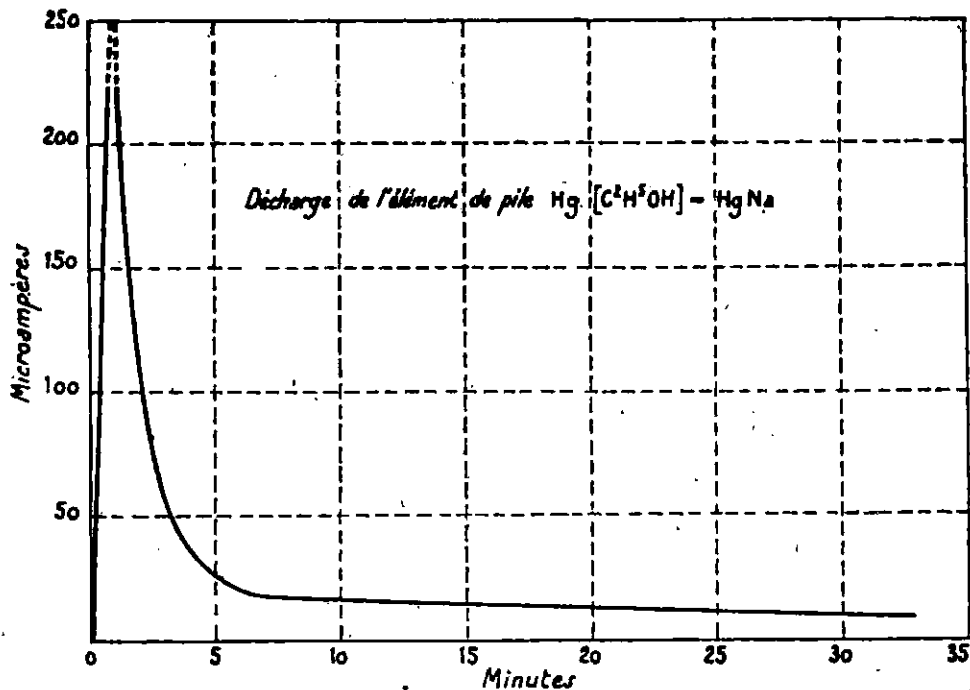
Exemple d'une opération.

On part d'une solution à 0,5 0/0 d'alcoolat de sodium dans l'alcool. On électrolyse pendant 10 minutes sous 3 volts. Courant initial $I = 6 \times 10^{-3}$ A.

On note le courant de décharge de 15 en 15 secondes.

Nous constatons que la décharge est brutale: le courant' approche de 10^{-4} A., puis il décroît très vite, la courbe des intensités en fonction du temps $I = f(T)$ tendant asymptotiquement vers 0. Au bout de 1 heure, l'intensité n'est plus que de l'ordre de 10^{-5} A. Les phénomènes étudiés sont donc bien réversibles.

Courbe de décharge.



II. — Tensions de dissociations.

L'existence des ions métalliques provenant de la dissolution des alcoolats étant bien établie, nous nous sommes proposés ensuite de déterminer le voltage nécessaire à cette décomposition. Pour cela nous avons pris le montage classique qui consiste à augmenter progressivement le potentiel aux bornes d'une cellule à électrolyse, en notant les variations d'intensité du courant qui la traverse.

Nous avons pris une cellule en verre de Pyrex, enfermée dans un thermostat réglé à 30° et munie de deux électrodes en platine de 1 cm² environ, et distantes

de 12 mm. La résistance intérieure de cet appareil, rempli d'une solution d'alcoolat dans l'alcool, étant de l'ordre de 10^8 ohms, les voltmètres ordinaires (dont la résistance intérieure est de l'ordre de 10^8 ohms seulement) ne peuvent nous servir pour nos mesures. Nous avons donc utilisé encore l'électromètre à quadrant de Curie, en chargeant l'aiguille à 6 volts seulement, et en le graduant par comparaison avec une pile Standard Eppley de 1 volt.

Pour les mesures des intensités nous avons pris un microampèremètre sensible au 10^{-8} A., muni d'un shunt au 1/10.

Nous avons effectué de nombreuses mesures que nous ne pouvons donner toutes ici. Nous dirons seulement ceci : entre 0,5 volt et 4 volts aux bornes, les intensités des courants observés varient seulement entre 2×10^{-8} A. et 50×10^{-8} A., il en résulte que l'inflexion de la courbe des variations de $I = f(V)$ au voisinage de la tension de dissociation n'est jamais aussi nette que dans le cas de solutions salines aqueuses. En conséquence, la précision des mesures ne peut être aussi grande.

Nous donnerons seulement deux exemples.

TABLEAU III.

Dans la cellule, l'alcool pur, sous 110 volts, donne un courant de $I = 0,00005$ A. : sous 75 volts $I = 0,000015$.

L est la longueur du fil du potentiomètre mis dans le circuit. On note que 22 cm correspondent à une différence de 1 volt. L'éthylate de sodium est à la concentration de 0,12 N.

L	V	I
10		25×10^{-8}
20		50
22	1 volt	
30		75
35		100
40		
45	2 —	150
50		220
60		
66	3 —	400
70		480
75		
80		490
85		500
88	4 —	
90		

Éthylate de potassium.

L	V	I en 10^{-8} amp.
10		20
20		20
22	1 volt	25
30		40
33	1,5 —	43
35		50
40		60
44	2 —	72
50	—	100
55	2,5 —	110
60		120
66	3 —	145
70		150
78	3,5 —	172
80		180
85		190
88	4 —	195
90		200
95		220
100	4,5 —	240
112		250
123	5 —	300
138	6 —	320

Si nous considérons la moyenne d'un certain nombre d'expériences, nous pouvons dire que, pour des solutions dont les concentrations varient entre 0,004 et 0,15 molécule d'éthylate par litre d'alcool, nous pouvons donner comme valeur du potentiel de décomposition, 1,6 volt avec le sodium et 1,5 volt avec le potassium, nombres un peu plus faibles que ceux donnés par Le Blanc (6) pour les tensions de décomposition des hydrates correspondants, en solution aqueuse, soit de 1,7 volt.

III. — Mobilité des ions alcalins dans l'alcool.

Les mobilités des ions sodium et potassium ont été calculées directement, par E. Thomas et E. Marum (7), dans le cas de divers sels en solution dans l'alcool. Les nombres qu'ils donnent sont sensiblement inférieurs à ceux que l'on admet pour les mobilités des mêmes ions dans l'eau, aux mêmes températures et mêmes concentrations. Nous avons voulu mesurer directement les mobilités de ces ions dans l'alcool à partir de solutions d'éthylates dont les concentrations variaient entre 0,004 et 0,15 molécules par litre.

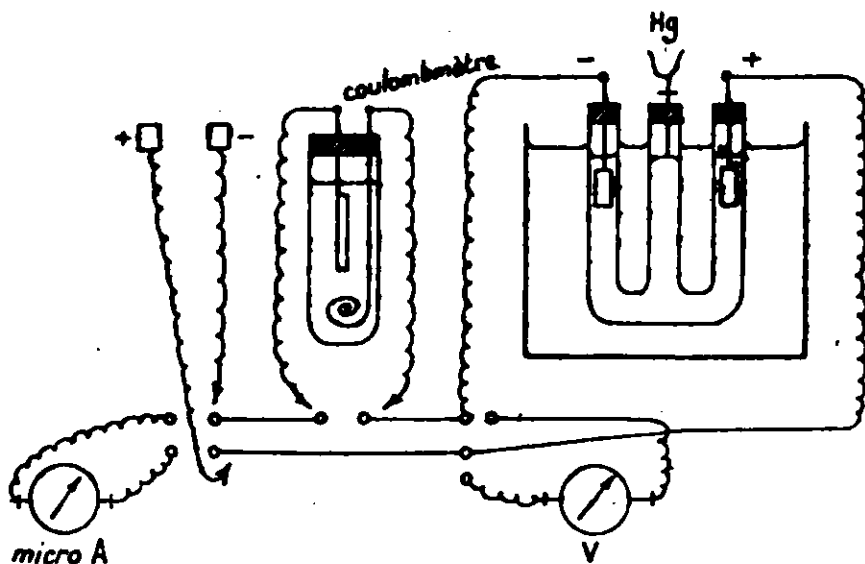
Technique suivie.

Nous avons pris d'abord une cellule classique dont les compartiments anodiques et cathodiques peuvent être isolés par des robinets, mais la résistance était énorme par suite de l'étranglement au niveau des robinets. Avec une solution de 1 g de sodium dans 20 g d'alcool, il fallait 85 volts aux bornes pour avoir seulement un courant de 2 milliampères.

En 2 heures cela ferait à peine 14 coulombs, soit un transport de 0,35 mg de métal. Donc le dosage n'aurait aucune précision. En outre, la durée de passage du courant étant si prolongée, la diffusion entre les deux solutions prendrait trop d'importance. Nous avons essayé ensuite d'isoler les deux compartiments, anodique et cathodique, par une paroi mobile que l'on abaissait à la fin de l'électrolyse. La résistance étant ainsi diminuée, il suffit d'un faible voltage pour avoir un courant utilisable, mais la diffusion prend trop d'importance et les mesures sont peu précises.

Nous avons adopté alors le montage suivant : un gros tube à trois branches communiquant largement par le bas. Deux électrodes, dans deux des tubes constituant les compartiments à électrolyse, et un troisième formant le tube central. A la base un robinet permettait de faire monter rapidement une couche de mercure qui, en fin d'opération, isolait les trois tubes dans lesquels il était possible de faire des prélèvements pour doser le métal qu'ils contenaient.

Pour déterminer les quantités d'électricité qui traversaient cet appareil, nous avons monté en série un microvoltmètre à iode (microcoulombmètre). Enfin, pour mesurer la vitesse de diffusion, nous avons adjoint le montage suivant.



Mesure des nombres de transports.

Des clefs permettaient d'isoler le circuit de la source d'électricité et de relier directement la cellule à un galvanomètre sensible au 10^{-8} A. Au fur et à mesure que l'électrolyse avance, la différence de potentiel s'accroît entre les compartiments : nous réalisons ainsi une pile à concentration. Lorsque le courant de décharge ne varie plus en fonction du temps, on peut dire que la diffusion tend à équilibrer le transport des ions. A ce moment, on n'a plus intérêt à continuer l'électrolyse.

Exemple d'une opération. — On part d'une solution de concentration en alcoolat égale à 0,032 N, et on note le courant de 2 en 2 minutes. On trouve :

Après 5 minutes	1 :	150×10^{-8}	ampères.
10	1 :	700×10^{-8}	—
15	1 :	840×10^{-8}	—
20	1 :	1000×10^{-8}	—
25	1 :	1000×10^{-8}	—
30	1 :	1000×10^{-8}	—

On n'a donc pas intérêt à prolonger l'électrolyse au delà de 1/2 heure.

En fin d'opération, quatre dosages nous donnaient d'une part les quantités d'iode libérée, c'est-à-dire les quantités d'électricité qui avaient traversé l'appareil, d'autre part les masses du métal alcalin contenues dans les trois compartiments.

Exemple d'une opération. — Concentration initiale : 0,018 N, en sodium.

Durée : 30 minutes.

Iode libérée : correspond à 6 coulombs, ce qui revient à un transport de 0,00145 g de métal.

A l'analyse on trouve dans le compartiment A : 0,00759 g et dans le compartiment C : 0,00810 g de métal. Donc déplacement de 0,00051 de métal.

Donc nombre de transport : $0,00051 / 0,00145 = 0,35$.

Nous avons refait les expériences avec des solutions de concentrations variant entre 0,004 N, 0,0018 N, 0,0075 N et 0,16 N. La moyenne des résultats que nous avons obtenus varie entre

$$U_{Na} = 0,34, \text{ et } U_{Na} = 0,35,$$

Pour le potassium, avec les concentrations de 0,039 N-0,030 N et 0,31 N nous obtenons des valeurs variant entre

$$U_K = 0,34, \text{ et } U = 0,443$$

Nos résultats sont donc un peu plus faibles que ceux que donnent les *International Critical Tables* (6, p. 308) pour les mobilités des ions alcalins dans les solutions de chlorures correspondants, c'est-à-dire

$$U_{Na} = 0,404 \text{ et } U_K = 0,498$$

C'est un phénomène très général, on le sait : les mobilités des ions sont plus grandes en solutions aqueuses qu'en solutions dans les liquides organiques.

IV. — Dissociation des alcoolats.

Après avoir étudié la mobilité des ions alcalins dans l'alcool, nous avons voulu déterminer le degré de dissociation de ces mêmes alcoolats. La méthode classique de détermination de la dissociation d'une solution saline consiste à mesurer la conductivité électrique de cette solution. Pour une dilution infinie, on admet que la dissociation est égale à 1. Nous avons voulu mesurer la résistance de nos solutions d'alcoolats pour différentes concentrations et différentes températures, pour déterminer l'influence de ces facteurs.

Les mesures de conductivités des alcoolats alcalins ont déjà été effectués par différents auteurs, tels que Walden et T. Hengeveld pour des valeurs du volume moléculaire comprises entre 5 et 16.300 l, mais ces auteurs n'ont pas indiqué la variation de la conductibilité entre différentes températures.

On sait que la conductibilité moléculaire d'une solution est égale à la conductibilité de cette solution multipliée par le volume moléculaire : $\lambda = C \times V$.

Pour une grande dilution, la variation de cette conductibilité est égale au rapport x/y qui donne le nombre des molécules dissociés sur le nombre total des molécules.

Il nous suffit donc de calculer V (par dosage ou pesée) puis de mesurer la résistance de la solution pour avoir le degré de dissociation.

Technique.

PRODUITS UTILISÉS.

Chlorure de potassium (pur Kahlbaum) que nous avons fait recristalliser deux fois.

Eau. — Nous avons pris de l'eau « de conductivité » pour faire nos solutions de chlorure de potassium, c'est-à-dire de l'eau distillée deux fois, avec un réfrigérant de quartz.

Alcool. — Nous avons opéré avec de l'alcool éthylique du « Service des Poudres », que nous avons déshydraté encore. Pour cela nous avons calciné du carbonate de calcium, et recalciné au rouge la chaux obtenue jusqu'à ce qu'elle donne une attaque violente par l'eau. Nous avons ensuite laissé l'alcool en contact deux semaines avec cette chaux, puis nous avons distillé à reflux pendant 6 heures, puis distillé dans un réfrigérant de Pyrex. Eb. corrigée : 78,25.

Pour éviter la rehydratation, nous distillons chaque fois juste la quantité nécessaire (100 g environ), en recueillant le distillat dans un deuxième ballon, plus petit, contenant de l'aluminium activé. Une deuxième distillation, sous vide partiel, nous permettait de condenser finalement l'alcool dans la cellule même où devait

s'effectuer les mesures. Nous obtenions ainsi un alcool rigoureusement anhydre.

Les mesures de conductivité, que nous avons effectuées, nous ont donné pour nos échantillons d'alcools, des valeurs variant entre $0,32 \times 10^{-9}$ ohms, à 20° , $0,34 \times 10^{-9}$ ohms à 30° et $0,6 \times 10^{-9}$ à 18° . Nous avons abandonné les échantillons dont la conductivité dépassait ce chiffre. Haegglung (9) donne pour la conductivité de l'alcool éthylique à 18° des valeurs moyennes comprises entre 0,3 et $0,4 \times 10^{-9}$ ohms. Nombres qui concordent avec ceux donnés par les Tables de Charles D. Hodgmann (p. 1447, 2^e édition).

Sodium. — Nous avons pris le métal (pur Poulenc) que nous avons repurifié par fusion sous une couche de toluène bouillant.

Cellules. — Nous avons employé des cellules classiques du type de celles de Washburn (*Jour. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2431) que nous avons fait construire pour nous, en verre de Pyrex. Nous avons utilisé trois cellules à électrodes de platine ou de tungstène, de surface et d'écartement différents suivant la résistance de la solution étudiée. Chacune de ces cellules a été étalonnée avec la solution de chlorure de potassium.

Pont. — Nous avons employé un pont de la « Société des Ouvriers en instruments de précision ». Sa résistance allant à 999 ohms, et le rapport de proportionnalité étant de 100, nous pouvons mesurer des résistances de 105 ohms au maximum. La constante de notre cellule la plus forte étant de 0,05, cela nous permet d'arriver à des résistances de $1/2 \times 10^7$ ohms, ce qui est encore insuffisant pour mesurer des solutions d'alcoolats. Nous avons donc modifié notre pont en y ajoutant une résistance supplémentaire de 1.000 ohms dans la résistance variable, ce qui permet de mesurer jusqu'à 10^7 ohms.

Comme source de courant alternatif, nous avons adopté un émetteur d'ondes courtes, construit par Oscillo, donnant une fréquence constante de 1.000 périodes. Comme récepteur nous avons pris d'abord un téléphone accordé sur l'émetteur. Par suite du trop grand nombre de parasites qui diminuaient la sensibilité, nous avons intercalé, à la sortie du pont, un amplificateur redresseur Oscillo, à lampes thermoioniques à basse fréquence, qui nous permettait l'écoute avec un haut parleur (méthode Hall et Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 1515), mais sans éliminer totalement les parasites. Finalement nous avons remplacé le haut parleur par un galvanomètre bifilaire. Cette dernière méthode passe pour moins précise. Cependant nous estimons qu'elle donne de meilleurs résultats à condition d'employer un galvanomètre suffisamment sensible (10^{-9} A.), ce qui permet de ne pas forcer la puissance de l'émetteur et diminue les parasites amplifiés et permet ainsi de déterminer avec plus de précision sinon l'extinction totale, du moins le minimum de l'intensité du courant. La première opération a été d'étalonner nos cellules.

Nous avons fait pour cela une solution de chlorure de potassium pur : N/10 en dissolvant à 18° exactement 7,455 g de sel dans 1.000 g d'eau. La conductivité de cette solution était :

$$\begin{aligned} &\text{à } 18^{\circ} \quad 11191 \times 10^6 \\ &\text{à } 20^{\circ} \quad 11667 \times 10^6 \end{aligned}$$

Nous trouvons ainsi comme constantes de nos cellules :

$$\begin{aligned} \text{Cellule A} &= 0,114 \\ \text{B} &= 0,114 \\ \text{C} &= 0,050, \text{ à } 0,0510, \end{aligned}$$

Marche d'une opération.

L'alcool est distillé directement dans la cellule. On prélève un globule brillant de sodium sous la couche de toluène et on le laisse tomber dans la cellule que l'on referme aussitôt. L'alcool se forme. On laisse la cellule au thermostat pendant 5 à 6 heures (sensibilité du thermostat : $0^{\circ},08$). Sans sortir la cellule, on effectue la mesure de la résistance. On fait quatre à cinq mesures espacées de 10 minutes. Elles doivent concorder. On règle ensuite le thermostat pour une autre température et on attend quelques heures pour que l'équilibre soit établi de nouveau. On refait les mesures. Finalement, on sort la cellule du thermostat et on titre le sodium qu'elle renferme. Connaissant, par une pesée préalable, le volume de l'alcool; on en déduit le volume moléculaire V. Connaissant la résistance R on calcule $\lambda = CV$

RÉSULTATS.

Nous avons étudié des solutions d'alcoolats dont les concentrations correspondaient aux volumes moléculaires suivants :

$$\begin{aligned}
 V &= 10 \quad (10,2 + 10,6 - 10,8) \\
 V &= 20 \quad (20,4 + 21,3 - 22,2) \\
 V &= 36 \\
 V &= 43 \\
 V &= 66 \\
 V &= 91
 \end{aligned}$$

Pour les fortes concentrations ou les faibles volumes ($V = 10$), les coefficients de dissociation obtenus étaient sensiblement plus forts que ceux donnés par Walden ($\lambda = 20$ au lieu de $\lambda = 15$) ou de T. Hengeveld (17,8), mais cela tient à l'impossibilité où nous nous sommes trouvés d'éviter rigoureusement les traces d'humidité apportées par le sodium, même desséché comme nous l'avons dit. Pour les grandes dilutions ($V = 91$), les nombres que nous trouvons ($\lambda = 30$) sont un peu plus forts que ceux donnés par Walden ($\lambda = 25,5$), cet auteur étant lui-même d'accord avec T. Hengeveld, qui donne 21 et Tijmstrat qui donne 21,5.

On peut expliquer les différences entre les auteurs par le fait qu'ils n'opèrent pas tous à la même température, qu'ils n'indiquent pas toujours avec précision la température de leurs expériences ni le degré de pureté de leurs alcools. Nous pouvons expliquer que nos résultats sont un peu plus élevés, par l'action de l'alcool lui-même sur l'acide qui sert au dosage du sodium, action qui prend alors trop d'importance et introduit une correction qui devient sensible et qu'il est difficile d'éliminer, même par un essai à blanc.

Les résultats pour lesquels nous sommes le plus d'accord ont été obtenus avec des solutions de dilutions moyennes ($V = 20$). Nous trouvons par exemple :

Pour	$V = 20,4$	$\gamma_{\infty} = 23$	$\gamma_{\infty} = 25$	Walden :	$\gamma_{\infty} = 22,3$
	$V = 21,3$	$\gamma_{\infty} = 22$	$\gamma_{\infty} = 25,5$		$\gamma_{\infty} = 28,5$
	$V = 22,2$	$\gamma_{\infty} = 22,7$			
	$V = 66,3$	$\gamma_{\infty} = 20,8$	$\gamma_{\infty} = 24,4$	Hengeveld :	$\gamma = 28$

Nous retiendrons de ces mesures que les conductibilités des alcoolats sont nettement effluencées par la température, autrement dit, que leur dissociation augmente avec la température, comme celle des hydrates correspondants.

CONCLUSIONS.

Par l'étude de toutes les propriétés que nous venons de voir : dissolution du métal avec formation d'ions dans la solution, mobilité constante et mesurable de ces ions, augmentation du nombre des molécules dissociées avec la température, nous voyons une fois de plus que l'on peut rapprocher les alcoolats métalliques des hydrates des métaux correspondants et non des combinaisons organiques vraies. Il semble donc bien que, dans les alcoolats, le métal soit lié au carbone par des liaisons d'électrovalences, ainsi que nous l'avions démontré dans le cas des organomagnésiens mixtes. C'est cette généralisation que nous nous proposons de mettre en évidence.

- (1) P. BRUN, C. R., 1935, 200, 1392. — (2) HAGGUNG, J. Chim. Phys., 1912, 10, 210. — (3) Eileen WHITE, J. Am. Chem. Soc., 1918, p. 1413. — (4) SZPER, J. Ch. Phys., 1932, 7, 442. — (5) M^{lle} QUINET, Bull., 1935, 53, 1201. — (6) LE BLANC, Zeits. Phys. Chem., 1894, 15, 1201. — (7) E. THOMAS et E. MARUM, Zeits. Phys. Chem. A., 1929, 143, 191. — (8) WALDEN, Salts. Acids and bases, New-York, 1929, p. 308.

Laboratoire de chimie,
Faculté des sciences de Montpellier.)

N° 38. — Études sur le microdosage du sélénium en toxicologie.

I. Expériences préliminaires sur les sols de sélénium; par M. R. DOLIQUE et M^{lle} Simone ROCA.

Influence de divers facteurs sur l'apparition du sélénium colloïdal et la stabilité des sols obtenus.

Proposition d'un protocole opératoire rigoureux adapté au dosage colorimétrique et permettant, avec reproductibilité des résultats, le dosage de quantités de sélénium de l'ordre du dixième de milligramme.

Extension du procédé aux quantités de l'ordre du centième de milligramme.

Précision de 1 à 2 0/0 pour des teneurs en Se comprises entre 1 et 0,1 mg, de 2 à 50 0/0 pour des teneurs comprises entre 0,1 et 0,02 mg.

Les méthodes de dosage du sélénium ont fait, en 1932, l'objet d'une revue critique par M^{lle} Odile Blot (1). Récemment (2), dans sa thèse de doctorat en pharmacie, M. S. Pérachia, a complété ce travail, portant son attention sur les procédés de microdosage et tenant compte des dernières publications de l'école américaine (entraînement bromhydrique du sélénium selon Robinson, Williams,

Dudley et Byers (3), colorimétrie selon Cousen (4), destruction de la matière organique sélénifère selon Dudley et Byers (5) ou Williams et Lakin (6).

Diverses remarques, longuement commentées dans la thèse en question (2), nous ont paru justifier la reprise d'une étude détaillée d'une méthode de microdosage du sélénium comprenant sa séparation à partir d'un milieu complexe, à la fois minéral et organique, et son évaluation dans des conditions rigoureusement déterminées.

L'instrument choisi pour les mesures est un « analiscomètre » Jouan (système Szekely-Schwartz) à deux cellules photo-électriques montées en opposition, l'écran de référence reconnu le plus sensible [(2), page 49] étant l'écran rose fourni par le constructeur.

Cette étude, obligatoirement très résumée dans ce Bulletin, comportera trois parties : 1° Expériences préliminaires sur les sols de sélénium; 2° Entraînement du sélénium soit aux dépens des solutions de sélénium tétra- ou hexavalent, soit aux dépens des suspensions de sélénium élémentaire; 3° Destruction des matières organiques contenant du sélénium.

I. — Expériences préliminaires sur les sols de sélénium.

On sait que, suivant les conditions de concentration, de température et d'acidité, les sols de sélénium obtenus au départ d'une liqueur d'acide sélénieux appartiennent à la variété rouge ou à la variété noire; leur stabilité est variable et s'améliore par adjonction d'un colloïde protecteur.

Ainsi, une solution d'acide sélénieux renfermant, pour 50 cm³, 25 mg de sélénium n'est pas réduite par le gaz sulfureux à froid en l'absence de tout autre acide, alors que, pour une concentration de 100 mg de sélénium, celui-ci apparaît déjà après passage de 200 bulles de gaz : la formation du sol de sélénium n'est pas instantanée mais le milieu devient de plus en plus orangé comme il ressort des mesures suivantes :

Durée de passage du gaz SO ₂ (en minutes) à raison de 100 bulles-minute.	1	2	3	4	5	6	7	15	35	840
Déviation de l'analiscomètre	95	85	79	78	67	62	58	53	27	20
										0

Après 840 minutes (14 heures), la pseudo-solution est aussi colorée que l'écran de comparaison, puis elle devient plus rouge. Il n'y a pas encore floculation après 4 jours, mais elle est abondante au bout d'un mois sans que pour cela la coloration apparente du sol ait diminué.

Il semble qu'on assiste là à un double phénomène simultané : floculation progressive des micelles de sélénium après une certaine vie moyenne pendant que d'autres micelles prennent à leur tour naissance.

Quelles sont alors les meilleures conditions à réaliser pour pouvoir observer l'apparition de la totalité du sélénium sous forme colloïdale avant tout phénomène de floculation? Pour répondre à cette question, nous avons entrepris une recherche systématique portant sur les points suivants :

1° Agents stabilisateurs :

a) Colloïdes protecteurs : gomme arabique, gélatine, gomme adragante, psyllium, gélose;

b) Glycérol;

2° Température;

3° Concentration en acide;

4° Nature de l'acide;

5° Concentration en sel;

6° Concentration en sélénium;

7° Concentration et nature du réducteur (anhydride sulfureux, métabisulfite de sodium, hydroxylamine).

Des conclusions de cette recherche, outre l'adoption du glycérol comme stabilisant et la substitution du métabisulfite de sodium à l'hydroxylamine comme réducteur [(2), pages 55 à 72], nous ne retiendrons ici que l'importance des facteurs « Température » et « Durée de chauffage ».

Influence de la température et de la durée de chauffage sur l'apparition du sélénium colloïdal et la stabilité des sols obtenus.

Si l'on réduit une solution d'acide sélénieux par l'anhydride sulfureux en milieu chlorhydrique, à partir de 70 0/0 d'acide chlorhydrique de densité 1,19 et en

(1) M^{lle} Odile Blot, Thèse doct. Univ. (pharmacie), Paris, 1932. — (2) S. PÉRAHIA, Thèse doct. Univ. (pharmacie), Montpellier, 1942. — (3) ROBINSON, WILLIAMS, DUDLEY et BYERS, *Ind. eng. chem.* (anal. édit.), 1934, 6, 274. — (4) COUSEN, *J. Soc. glass. tech.*, 1923, 7, 303. — (5) DUDLEY et BYERS, *Ind. eng. chem.* (anal. édit.), 1935, 7, 3. — (6) WILLIAMS et LAKIN, *ibid.*, 1935, 7, 409. — (7) DOLIQUE, *Ann. chim. anal.*, 1936, 18, 313.

opérant au bain-marie bouillant, on observe l'apparition d'une coloration brune. L'expérience répétée à température inférieure donne la coloration rose normale des sols de sélénium, mais cette coloration vire au rose jaunâtre après 3 minutes de chauffage à 90°, puis à l'orangé à 95°; finalement, elle devient brune comme dans le premier cas après 5 minutes à cette même température.

Cette coloration brune n'est pas apparue en milieu moins acide, ni en présence de glycérine seule; nous l'avons notée cependant avec le mélange de gomme adragante et de glycérine. La gomme adragante est ici la cause de cette coloration gênante.

Si, au contraire, on supprime la glycérine, la coloration d'abord rose jaunâtre s'éclaircit, puis, à 1 centimètre au-dessus du niveau de la solution, se forme un anneau rose de sélénium, dont on peut expliquer la genèse par formation transitoire de chlorure de sélénium dans le milieu fortement chlorhydrique, entraînement de ce chlorure à l'ébullition et réduction subséquente en sélénium rose par la vapeur d'eau surmontant la solution.

On voit l'importance de la température sur la réduction de l'acide sélénieux et l'évolution de la coloration des sols obtenus, cette évolution prenant plus d'ampleur en milieu acide et sans stabilisateur.

Ces expériences furent entreprises d'abord sur des solutions renfermant 0,263 mg de sélénium pour 20 cm³. En opérant sur des solutions plus riches, nous avons noté constamment, toutes choses égales d'ailleurs, une tendance croissante du sélénium rouge à se transformer en sa variété noire.

Ceci nous a conduit à étudier plus systématiquement l'influence de la température et de la durée de chauffage dans la réduction d'une solution d'acide sélénieux. A cet effet, nous avons opéré la réduction de 2 cm³ de solution d'acide sélénieux (0,263 mg Se) par 0,20 g de métabisulfite de sodium en présence de 11 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N et de 1 cm³ de glycérine pour un volume total de 25 cm³.

Le tableau ci-joint donne les déviations fournies par l'analyscomètre dans les divers cas examinés.

Durée de chauffage (en minutes)

		1	2	5	7	8	10	15
Déviations observées	à 60°	47	44,75	42,75	43	43	43,5	47
	à 70°	45	44	42	42,5	42,5	44	47,75
	à 80°	44,5	44	43	43,5	44	47	48,5
	à 90°	44	40	40	41	42	43	47

Ce tableau numérique et mieux encore sa traduction graphique font apparaître une évolution toute spéciale des sols de sélénium qui n'a fait jusqu'alors, semble-t-il, l'objet d'aucune relation.

Cette évolution est caractérisée par l'existence d'une sorte d'arrêt dans le pouvoir absorbant de la solution vis-à-vis de la lumière entre des temps compris entre cinq et huit minutes après le début de la réduction. Le simple examen visuel montre d'abord, à partir de l'origine des temps, le développement d'une coloration orangée de plus en plus intense et rose, puis un « éclaircissement » du sol, c'est-à-dire une transformation de son aspect nettement colloïdal, opalescent, en un aspect plus limpide, rappelant celui des solutions vraies. Durant cette période d'« éclaircissement », la couleur s'oriente vers des nuances plus violacées, l'absorption du flux lumineux par le sol ne cessant de présenter, au simple examen visuel, répétons-le, une valeur constante. Après quoi, la nuance évoluant vers la coloration du sélénium noir, le pouvoir absorbant décroît, ce que le colorimètre démontre mieux encore par un relèvement de ses indications.

La présence d'un palier dans la courbe représentative du phénomène global est vraisemblablement le résultat de deux phénomènes simultanés, de répercussions opposées sur le pouvoir absorbant vis-à-vis de la lumière :

a) L'apparition progressive de la totalité du sélénium sous forme micellaire par action chimique réductrice;

b) L'accroissement progressif de la dimension de ces mêmes micelles aux dépens de leur nombre.

Ce dernier phénomène (b), d'ordre physique, serait accompagné de la transformation allotropique du sélénium rouge en sélénium noir et suivi, à plus ou moins longue échéance, de la floculation des micelles ayant acquis une dimension suffisante.

L'importante observation que nous venons ainsi de relater appelle immédiatement deux questions :

1° La présence d'un palier sur la courbe :

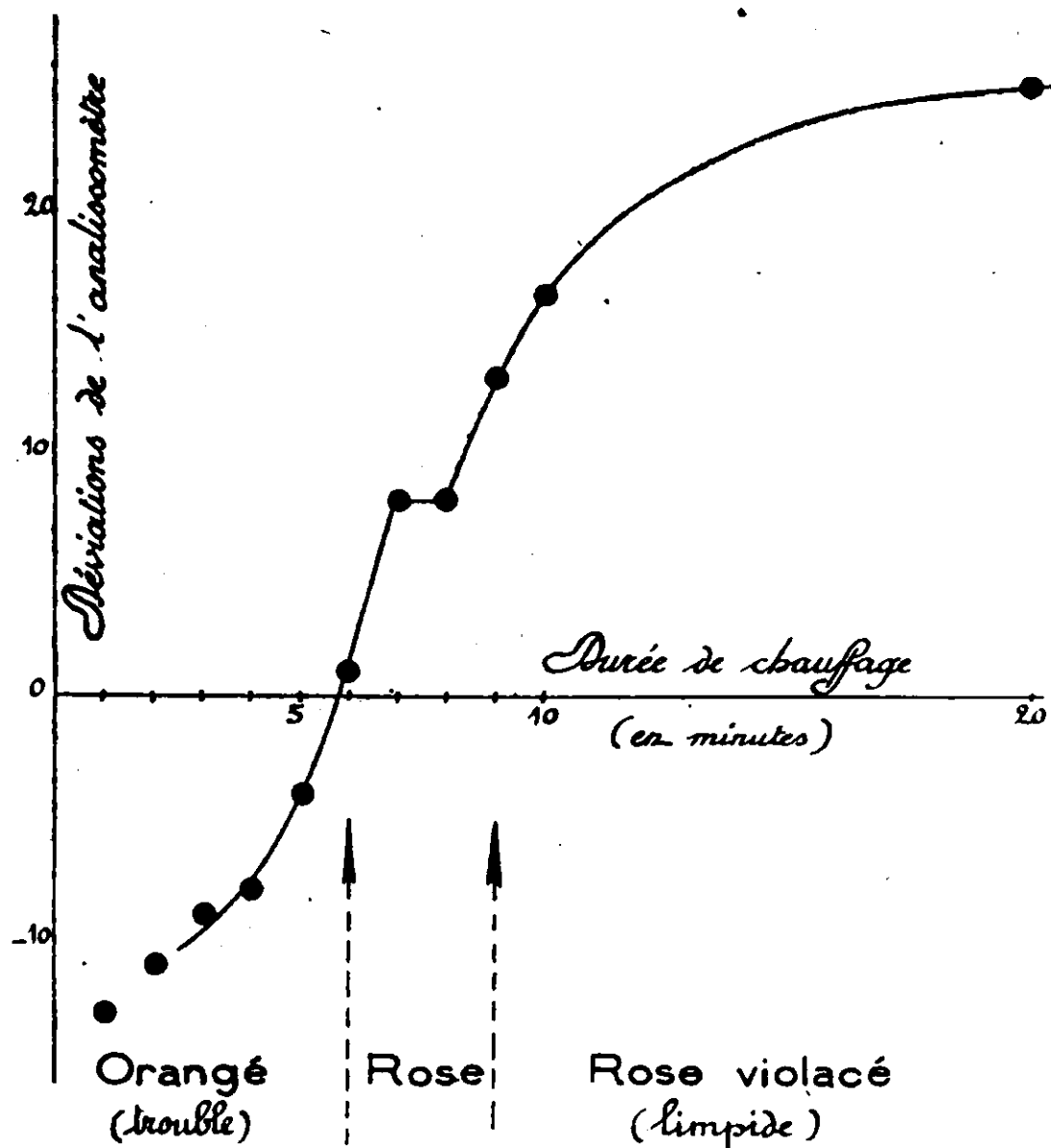
$$\text{Déviations de l'analyscomètre} = f(\text{durée de chauffage})$$

est-elle encore visible dans le cas de solutions plus riches en sélénium que les précédentes?

2° Existe-t-il un moyen pratique d'augmenter la longueur de ce palier?

Pour apporter une réponse à la première question, il suffit de répéter à 70° par exemple et pour une solution contenant 1,5 mg de sélénium pour 25 cm³, l'un des essais précédemment décrits en notant soigneusement les déviations de l'analyscomètre de minute en minute ou, mieux encore, comme nous l'avons fait, en procédant à autant d'essais distincts que l'on désire préciser de points sur la courbe représentative du phénomène.

La courbe ci-jointe montre encore nettement l'existence du palier en question entre les temps $t = 7$ et $t = 8$ minutes. L'ordonnée des points extrêmes de ce palier n'est cependant plus comme ci-devant une ordonnée minimum; la branche de courbe qui le précède est ascendante dès le temps $t = 1$ minute, ce que l'on peut interpréter par une formation à la fois plus massive et plus précoce du sélénium colloïdal dans le cas des solutions concentrées. Le phénomène que nous avons désigné plus haut sous la lettre a) est alors en avance sur le phénomène b), le palier « résultant » est raccourci.



La réponse à la seconde question est apportée moyennant un tour de main très simple inspiré du principe de la trempe des alliages métalliques et consistant à refroidir le plus rapidement possible le tube à réaction dès sa sortie du thermostat. Les essais préliminaires ayant démontré le bénéfice réalisable à la température de 70° quant à la longueur du palier dès le temps $t = 7$ minutes, nous avons adopté précisément 70° pour température de réduction et 7 minutes pour durée de chauffage; dans ces conditions, la « trempe » nous a permis de maintenir la déviation de l'analyscomètre pour un même essai entre les valeurs 42,50 et 42,75 par exemple pendant une durée de trente minutes après la sortie du thermostat.

Protocole définitif dans le cas des solutions sélénieuses (Se^{+IV}).

Après étude de l'influence des facteurs de l'apparition du sélénium colloïdal et de la stabilité des sols obtenus à partir des solutions d'acide sélénieux ou de sélénites, nous avons adopté, pour la suite de nos recherches, des conditions expérimentales rigoureusement déterminées et décrites ci-après :

A la solution d'acide sélénieux (ou de sélénite), ajouter successivement 11 cm³ d'acide chlorhydrique de densité $d = 1,17$ (11 N), 1 cm³ de glycérine et quantité d'eau suffisante pour compléter au volume total de 25 cm³. Dissoudre dans cette solution 0,20 g de métabisulfite de sodium et porter pendant 7 minutes dans un thermostat réglé à 70° C. Refroidir aussitôt sous un courant d'eau froide. Examiner au colorimètre. Rapporter sur une courbe d'étalonnage la déviation observée.

Les valeurs suivantes résultent de l'application de ce protocole à des solutions de concentration connue en acide sélénieux (correspondant à des teneurs variables de 1/100 à 1 mg Se), les observations étant faites avec l'analyscomètre de Jouan, l'écran rose du constructeur étant placé devant une cellule et la solution examinée devant l'autre, dans une petite cuve à faces parallèles de 5 mm d'épaisseur utile. Le réglage de l'appareil est effectué de telle sorte que l'aiguille du galvanomètre soit au zéro lorsque les flux lumineux frappent directement les cellules et marque la déviation 70 lorsque l'écran rose et la petite cuve remplie d'eau distillée interceptent au contraire ces mêmes flux.

Valeurs expérimentales des déviations de l'analyscomètre (b)
en fonction de la concentration de la solution (25 cm³) exprimée
en milligrammes de sélénium (a)

(a)	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
(b)	69,5	67,5	63,75	60	58	47,75	40	33	28,75	24	21,75	18,5	16,5	15

La comparaison entre la méthode de Cousen (3) et la méthode ainsi proposée pour la réduction des solutions sélénieuses ressort du tableau ci-joint :

	Méthode de Cousen	Méthode proposée
Réducteur	Chlorhydrate de phénylhydrazine	Métabisulfite de sodium en milieu acide chlorhydrique
Conditions de la réduction...	15 minutes à froid.	7 minutes à 70° C et refroidissement rapide.
Examen colorimétrique.....	En tubes d'épaisseur et de coloration approximativement identiques.	En cuve à faces parallèles au moyen de l'analyscomètre de Jouan.
Limite inférieure d'application.....	0,023 mg Se	0,01 mg Se
Erreurs relatives.....	Jusqu'à — 33 0/0 pour 0,3 mg Se	± 1 à 2 0/0 de 1 à 0,1 mg Se ± 2 à 50 0/0 de 0,1 à 0,02 mg Se

La méthode proposée offre le double avantage d'une sensibilité et d'une précision accrues :

1° Elle est *sensible* puisque l'appareil et les manipulations décrites permettent l'observation d'une déviation pour des teneurs en sélénium s'abaissant jusqu'au centième de mg;

2° Elle est plus *précise* comme on peut s'en rendre compte sur la courbe d'étalonnage passant au mieux parmi les pointés expérimentaux d'un précédent tableau.

Cas de la réduction des solutions séléniques (Se^{+VI}).

On sait que l'acide (ou l'ion) sélénique n'est pas réduit directement par l'anhydride sulfureux; il doit être amené au préalable à l'état d'acide (ou d'ion) sélénieux. Le procédé le plus courant consiste à faire bouillir la solution sélénique avec l'acide chlorhydrique. Il s'agit là d'une réaction réversible sur laquelle l'un de nous (7)



a fait précédemment quelques observations. De nouvelles expériences décrites ailleurs [(2) page 70] conduisent à préciser comme suit le *mode opératoire pour le microdosage du sélénium dans une solution de sélénite* :

Neutraliser la solution si son volume est supérieur à 3 cm³, puis concentrer à 3 cm³ par chauffage. Ajouter 11 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N et abandonner 15 minutes à froid pour que la réduction de l'acide sélénique soit pratiquement totale. Ajouter alors 1 cm³ de glycérine, puis de l'eau distillée pour avoir un volume total de 25 cm³ et une acidité 5 N.

Continuer le dosage comme il est prescrit ci-dessus au sujet des solutions sélénieuses.

(Faculté de Pharmacie de Montpellier. Laboratoire de Chimie minérale).

N° 39. — Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption. IV. Étude spectrale des formes desmotropes des phénolphthaléines; par M^{me} P. RAMART-LUCAS (9.10.42).

L'étude de la structure des phénolphthaléines a donné lieu à un nombre considérable de publications. J'ai résumé, dans un précédent mémoire (1) l'essentiel des hypothèses qui ont été émises afin d'expliquer le comportement chimique et la couleur de ces substances.

Non seulement l'existence, pour les corps de cette série, de formes desmotropes-colorées dans le visible n'avait, à ce que je crois jamais été envisagée, mais encore, il était généralement admis que c'est seulement lorsqu'ils se trouvent à l'état de sels qu'ils possèdent une couleur visible.

J'ai constaté que, comme il était à prévoir étant donné l'analogie de leurs structures, les benzaurines, les sulfonephthaléines et les phthaléines ont des spectres tout à fait semblables et les mêmes possibilités de métamorphose. Ces trois séries de corps sont susceptibles d'exister en milieu neutre sous trois formes desmotropes colorées en lumière visible (formes qui ont été désignées par A, B, B').

Toutefois, dans la série des phénolphthaléines, par suite de la facilité avec laquelle certaines de ces substances s'isomérisent, il n'a pas été possible de mettre en évidence la forme B'. Cette variété s'observe rarement dans le cas des dérivés bromés. Or, comme on le verra, l'étude spectrale des phthaléines a dû précisément être faite sur leurs dérivés bromés.

Les recherches concernant les formes tautomères colorées des phénolphthaléines libres ne peuvent être effectuées sur leurs solutions neutres puisque, dans ces conditions, l'équilibre entre les diverses formes se trouve déplacé en faveur du dérivé lactonique incolore.

J'ai donc étudié l'absorption de certains dérivés des phthaléines qui ne peuvent donner de lactones et dont on pouvait prévoir que les spectres seraient sensiblement les mêmes que ceux des phthaléines libres. Leurs éthers carboxyliques réunissent ces conditions: ils ne peuvent prendre la forme lactone et l'estérification d'une fonction acide ne modifie que très peu l'absorption de la molécule.

Cependant, comme l'étude des spectres d'absorption des phénolphthaléines est malaisée pour la raison que ces corps sont généralement peu stables, j'ai dû m'adresser à leurs dérivés bromés. Les éthers de la tétrabromophénolphthaléine peuvent en effet être obtenus assez purs et sont suffisamment stables pour que l'on puisse en faire une étude complète.

Par ailleurs, on sait que la présence des atomes de brome sur les noyaux aromatiques modifie peu l'adsorption (forme et position des bandes) de telles molécules.

Les substances suivantes ont été étudiées: la phénolphthaléine (à titre de comparaison), la tétrabromophénolphthaléine, son ester, le sel de potassium de cet ester, et son diéther. Les mesures ont été faites, quand la solubilité le permettait, dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, le dioxane. En milieu alcalin (aqueux et alcoolique) et enfin en présence d'acides étendus (CH_3COOH , ClH).

Les concentrations ont varié selon les cas de N/200 à N/50.000.

A ma connaissance, parmi ces composés, seules les phénolphthaléines libres avaient déjà été soumises à l'analyse spectrale.

Tétrabromophénolphthaléine.

Cette substance, qui est très peu soluble dans la plupart des solvants organiques, se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 293° cor. Dans l'alcool elle donne une solution incolore et possède le spectre de la forme lactonique. Si on la dissout dans CO_2Na , à 5 0/0, la solution est d'abord d'un bleu intense puis se décolore partiellement. Après quelques heures, la coloration de la solution ne varie plus et son spectre correspond alors à celui d'un mélange de la forme B et du sel alcalin du carbinol.

Dans les mêmes conditions, la phénolphthaléine donne immédiatement une solution stable, dans le spectre de laquelle seul celui de la forme B apparaît. Il s'ensuit que l'introduction de brome dans la molécule de la phénolphthaléine favorise la formation de carbinol. La figure 1 contient les courbes de la phénolphthaléine et de la tétrabromophénolphthaléine dans l'alcool (formes lactoniques, courbes 1 et 3), dans CO_2Na , à 5 0/0 (formes B, courbes 2 et 4).

Ester éthylique de la tétrabromophénolphthaléine.

L'étude spectrale de ce composé qui, à l'état solide, est constitué par des cristaux rouge sang fondant à 210°-215°, a été faite sur des solutions dans le benzène, le chloroforme, le dioxane, l'alcool, l'acide acétique alcoolique 1,5 N et dans CO_2Na , hydroalcoolique. Dans les trois premiers solvants, il donne des solutions jaunes

(1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 3, 865, 882.

son maximum à 485 occupe sensiblement la même position que la bande la plus proche du rouge de la forme B en solution (496 $\nu \cdot 10^{-12}$). La bande dont le maximum est à 725 $\nu \cdot 10^{-12}$ (la plus intense du spectre de diffusion) occupe une position très voisine de celle qu'occupe la bande principale de la forme A dans les divers solvants.

D'après ces résultats, il semble, qu'à l'état solide, l'échantillon étudié est constitué par un mélange des deux formes A et B.

Diéther éthylique quinoïde de la tétrabromophthaléine.

Ce diéther est constitué par des cristaux jaunes fondant à 151° (Dosage de Br: subs., 0,1749; Ag.Br, 0,1909; trouvé 0/0 Br 46,45; calculé 46,33). Il est moins soluble que l'ester précédent et son spectre n'a pu être étudié en solution qu'à des concentrations plus faibles que N/10.000. Les solvants utilisés ont été: le benzène, l'alcool, le chloroforme et l'alcool chlorhydrique.

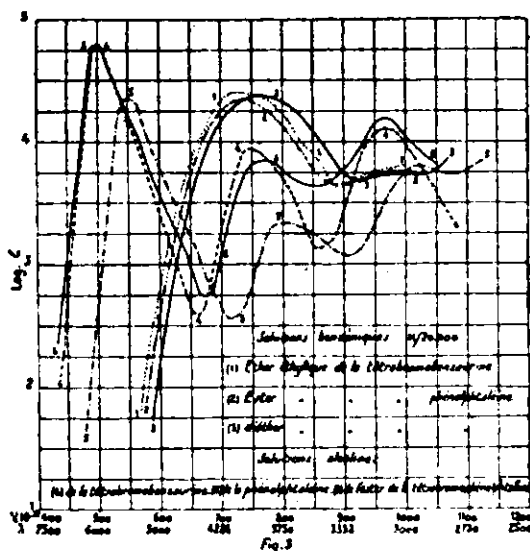
Dans les solvants neutres, et pour toutes les dilutions comprises entre N/10.000 et N/50.000, seule la forme A a pu être décelée. Comme pour l'ester précédent, si à la solution alcoolique on ajoute une faible quantité de ClH (une goutte pour 50 cm. de solution), le liquide de jaune devient rapidement incolore et son spectre correspond alors à celui du carbinol.

Sur la figure 1 sont tracées les courbes d'absorption de ce composé dans le chloroforme (courbe 5), dans le benzène (courbe 6) et dans l'alcool chlorhydrique (courbe 7).

Son spectre de diffusion est formé d'une bande principale dont le maximum est situé à 700 $\nu \cdot 10^{-12}$, ce qui correspond sensiblement à la position de la bande de plus grande longueur d'onde de A dans les différents solvants. On distingue une seconde bande plus faible ayant un maximum situé à 800 $\nu \cdot 10^{-12}$, qui ne semble appartenir à aucune des formes desmotropes qui apparaissent en solution.

Influence des substituants et du milieu sur les spectres des phénolphthaléines.

Si l'on examine les spectres des benzaurines et des phénolphthaléines, on constate que, pour une forme donnée l'allure générale de ces spectres est sensiblement la même quelle que soit la série considérée. C'est ainsi, par exemple, que les spectres de la forme A de la tétrabromobenzaurine, de l'ester éthylique et du diéther éthylique de la tétrabromophénolphthaléine (voir la figure 3) dans le benzène ne diffèrent que par l'intensité et la position de la bande principale qui caractérise ces spectres.



Il en est de même en ce qui concerne la forme B des benzaurines et des phénolphthaléines. Les bandes qui forment le spectre de chacune de ces substances ont sensiblement le même aspect; seules leurs positions et l'intensité de leurs absorptions sont différentes. A titre d'exemple j'ai réuni sur la figure 3 les courbes de la tétrabromobenzaurine (4), de la phénolphthaléine (5) et de l'ester de la tétrabromophénolphthaléine (6) en milieu alcalin.

De façon générale, l'introduction de Br dans les phénolphthaléines provoque, comme dans le cas des benzaurines, un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité d'absorption. L'influence

du carboxyle sur l'absorption est très faible comme on peut le voir en comparant les spectres des corps de la série de la benzaurine à ceux des composés correspondants de la série des phénolphthaléines (voir en particulier sur la fig. 3 les courbes d'absorption des dérivés bromés).

L'effet du changement de solvant, pour une même forme, se traduit également par une modification dans la position des bandes et dans l'intensité d'absorption sans que la forme de ces bandes subisse de changement appréciable (voir par exemple sur la figure 2 les courbes d'absorption de l'ester de la tétrabromophénolphthaléine dans le benzène et dans le dioxane).

En définitive : les propriétés spectrales et les possibilités de métamorphoses des phénolphthaléines sont, comme celles des phénolsulfonephthaléines (voir le mémoire suivant tout à fait semblables à celles des benzaurines. L'introduction d'un groupe carboxyle en ortho vis-à-vis du carbone central ne provoque du point de vue de l'absorption aucun phénomène nouveau.

Il n'a pas été possible, dans cette série, de mettre en évidence l'existence de la forme B'. Ceci tient au fait que en milieu neutre, seuls les desmotropes colorés des dérivés bromés ont pu être étudiés. Or, ainsi que cela a été constaté pour les benzaurines et les phénolsulfonephthaléines, les dérivés bromés prennent rarement cette forme (en fait elle n'a été mise en évidence que dans le cas de la dibromothymolsulfonephthaléine). Ce qui s'explique, tout au moins en partie, par le fait que l'équilibre entre les desmotropes des dérivés non bromés est déplacé en faveur de cette forme surtout en milieu acide et que, dans de tels milieux, les dérivés bromés sont généralement transformés en carbinols.

Je tiens à remercier très affectueusement M^{me} Grumez et M. Martinoff grâce à qui j'ai pu poursuivre ces recherches.

N° 40. — Structura des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption. V. Sur l'existence de plusieurs formes desmotropes colorées des phénolsulfonephthaléines ; par M^{me} P. RAMART-LUCAS (9.10.42).

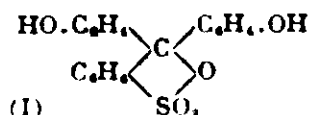
Dans un précédent mémoire (1), j'ai résumé les hypothèses qui ont été émises jusqu'ici afin d'expliquer le comportement chimique et la « couleur » des colorants hydroxylés du triphénylméthane. J'ai, en particulier, montré que l'analyse spectrale de ces substances permet d'établir qu'aucune des hypothèses proposées ne peut être regardée comme générale et que la plupart d'entre elles sont à écarter.

Il ne semble pas que l'existence de plusieurs desmotropes, colorés en lumière visible, des sulfonephthaléines à l'état libre ait jusqu'ici été signalée. Par ailleurs, on a généralement admis que seuls leurs sels sont fortement colorés. Or j'ai constaté que, comme dans la série de la benzaurine, la salification ne modifie pas sensiblement l'absorption d'une forme donnée (la variation du pH des solutions de ces corps a seulement pour effet de déplacer l'équilibre entre les diverses formes présentes).

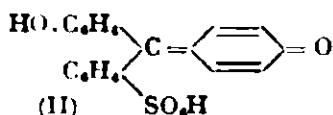
En ce qui concerne l'étude spectrale de ces substances, je n'ai trouvé signalées que les recherches de E. C. White Sand avec S. F. Acrée (2) et celles de H. Mohler avec H. Forster et Schwarzenbach (3).

Au cours d'une étude générale concernant les indicateurs colorés, E. C. White et S. F. Acrée ont mesuré qualitativement l'absorption (dans le visible) de la phénolsulfonephthaléine et celle de ses dérivés tétrabromés et tétranitrés. Ces auteurs n'indiquent que la position du bord de la bande la plus proche du rouge, sans fixer celle de son maximum, ce qui enlève non seulement toute précision quant à la position de cette bande, puisqu'elle n'est pas rectiligne, mais encore ne fournit aucune indication ni sur son intensité ni sur la présence d'autres bandes.

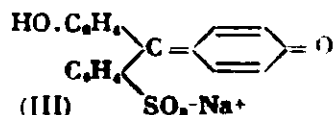
Après un ensemble de déterminations concernant la conductibilité, le pH et l'absorption de ces substances, les auteurs admettent que le composé incolore est un acide faible et possède la constitution lactonique (1). L'acide libre et le sel monosodique qui ont sensiblement la même absorption contiendraient le même groupe quinone-phénol non ionisé et posséderaient respectivement les formules (II) et (III).



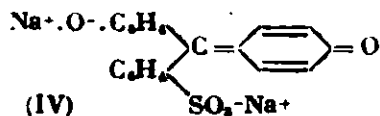
Acide faible incolore



Acide fort jaune

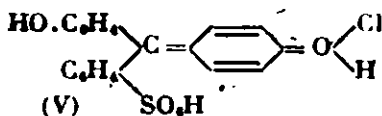


Sel monobasique jaune



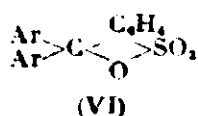
(IV)

Sel bibasique fortement coloré



(V)

Sel oxonium



(VI)

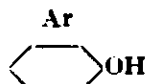
Lorsque, par addition d'alcalis, le groupe phénol est partiellement neutralisé et que l'anion quinolate se forme, l'absorption commencerait à se déplacer vers le rouge et deviendrait fixe dès que le groupe phénol est entièrement neutralisé (IV). Enfin, en milieu acide concentré, les auteurs pensent qu'il se fait le sel oxonium (V). Ces conceptions ne peuvent être retenues. Comme on le verra j'ai en effet constaté que, en milieu neutre, les phénolsulfonephthaléines peuvent, suivant le solvant et la concentration, avoir les mêmes spectres qu'en solution acide ou alcaline.

Les hypothèses émises par H. Mohler avec Forster et Scharzenbach ont été discutées dans le chapitre traitant des généralités, et j'ai donné les raisons pour lesquelles ces hypothèses doivent également être écartées.

Les phénolsulfonephthaléines peuvent être représentées sous leur forme lactonique par la formule générale (VI).

Représentées sous leur forme lactonique (VI), les phénolsulfonephthaléines suivantes ont été étudiées :

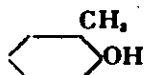
Phénolsulfonephthaléine (rouge de phénol).....



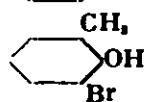
Tétrabromosulfonephénolphtaléine (bromophénol bleu).....



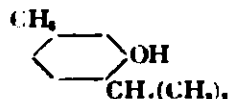
Orthocrésolsulfonephthaléine (rouge de crésol).....



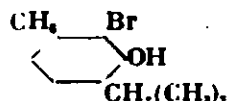
Dibromo-orthocrésolsulfonephthaléine (bromocrésol pourpre).



ymolsulfonephthaléine (bleu de thymol).....



Dibromothymolsulfonephthaléine (bromothymol bleu).....

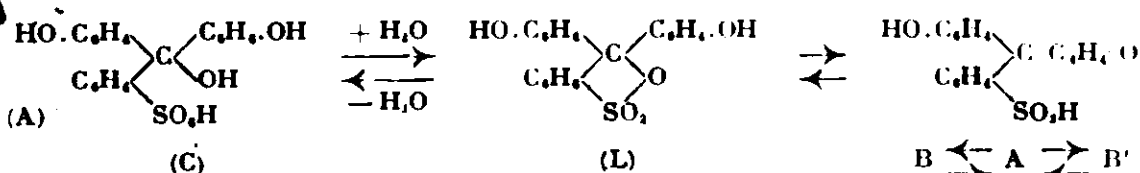


Ces substances sont des produits R. A. L. qui nous ont été fournis par les Établissements Kuhlmann. Nous en avons effectué l'analyse. Chacune d'elles correspond à un produit pur, anhydre, sauf le bromothymol bleu qui cristallise avec une molécule d'eau.

La substitution, en ortho sur le radical phényle de la benzaurine, d'un H par le groupe SO_3H a pour conséquence de rendre la molécule plus stable vis-à-vis des solvants non anhydres (ce qui permet une étude plus précise des spectres d'absorption des formes desmotropes que peuvent prendre ces substances) et de modifier l'équilibre entre les formes présentes dans un solvant donné.

En solution, ces corps peuvent se trouver sous cinq formes transformables l'une en l'autre réversiblement : deux formes incolores dans le visible, l'une carbinolique (C), l'autre lactonique (L) et trois formes colorées dans le visible. Le spectre de l'une d'elles (soit A) est semblable à celui de la fuchsone en milieu neutre. Les deux autres possèdent sensiblement la même absorption que les formes B et B' des benzaurines.

L'équilibre entre ces diverses formes peut être représenté par le schéma (A) :



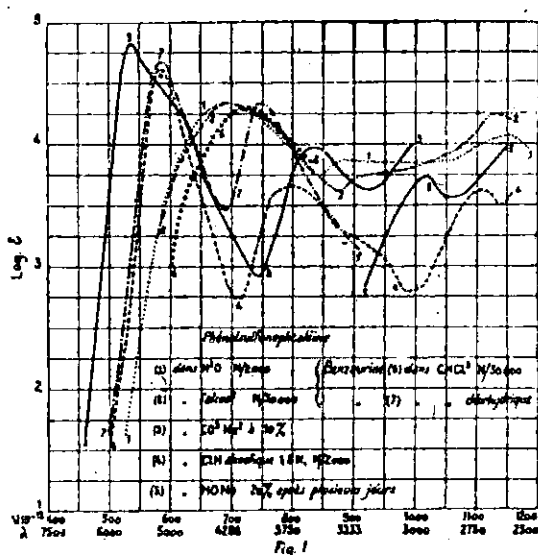
A l'état solide les dérivés bromés sont très peu colorés et leurs spectres de diffusion mesurés à ma demande par M^{me} Guilmart, correspondent à la forme lactonique. Les phénol-, orthocrésol- et thymolsulfonephthaléines sont susceptibles d'exister

suus l'une ou l'autre des formes A, B, B'. Ces isomères peuvent donc être considérés comme des desmotropas.

En solution, dans certains cas, chacune des formes d'une même substance a pu être obtenue à l'état presque pur; dans d'autres cas les solutions, quel que soit le solvant, contiennent toujours un mélange de plusieurs formes en quantités notables.

Dans ce mémoire, je décrirai surtout les spectres des solutions dans lesquelles une seule forme apparaît à l'état sensiblement pur.

Les mesures ont été effectuées sur chacune de ces substances (lorsque les solubilités l'ont permis) dans l'eau, l'alcool, le benzène, le chloroforme, le dioxane; en milieu acide (CH_3COOH , ClH) alcoolique et aqueux; enfin dans l'eau et dans l'alcool en présence d'alcalis.



Solvant	Normalité	Forme	Phénolsulfonephthaléine						
			500	600	700	800	900	1000	1100 $\lambda \cdot 10^{-12}$
H_2O	N 1/20000	A							
Alcool	N 1/50000	A							
ClH alcoolique	N 1/20000	B'							
CO^3Na^2	N 1/20000	B							
Spectre de diffusion		B+B'							
Solvant	Normalité	Forme	Tétrabromo-phénolsulfonephthaléine						
			500	600	700	800	900	1000	1100 $\lambda \cdot 10^{-12}$
H_2O	N 1/20000	A+B							
Alcool	N 1/20000	A							
ClH alcoolique	N 1/20000	A'							
CO^3Na^2	N 1/20000	B							
Spectre de diffusion		L							

Tableau I.

L'ensemble de ces recherches a exigé un très grand nombre de mesures dont les résultats seront résumés par des courbes ou réunis dans des tableaux.

Phénolsulfonephthaléine.

L'absorption de cette substance a été mesurée dans : l'alcool, l'eau, CO_3Na_2 à 10 0/0, HONa à 5 et à 20 0/0, ClH alcoolique 1,5 N et enfin l'acide acétique aqueux et alcoolique 1,5 N. Les concentrations ont varié de N/2.000 à N/50.000. Ce corps est très peu soluble dans l'éther, le benzène, le dioxane.

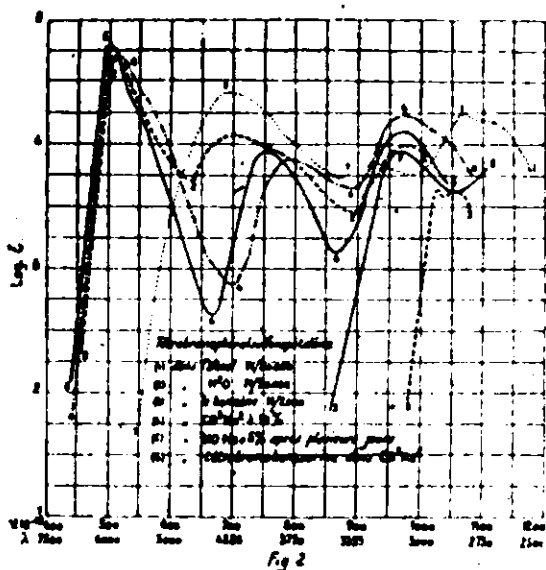
L'analyse spectrale a permis d'établir que, dans l'eau, pour toutes les concentrations, dans l'alcool et dans l'acide acétique alcoolique très dilués, la variété A se trouve présente à l'état sensiblement pur. Dans CO_2Na , et dans HONa à 5 0/0, en solution fraîchement préparée, on ne peut déceler que la forme B. Dans la soude plus concentrée à côté de la forme B on observe une certaine proportion du sel de sodium de la variété carbinol; peu à peu cette solution se décolore et après quelques jours son spectre correspond à celui du sel alcalin du carbinol presque pur.

Enfin dans ClH alcoolique à 1,5 N le spectre de la phénolsulfonephthaléine correspond à celui de B' .

La figure 1 contient les courbes d'absorption de la phénolsulfonephthaléine dans H_2O (forme A) (1), dans l'alcool N/50.000 (forme A) (2), dans CO_2Na à 10 0/0 (forme B) (3), dans ClH alcoolique (forme B') (4), et enfin dans HONa à 20 0/0 après plusieurs jours (forme C) (5). Dans le tableau (I) se trouvent indiquées les positions des maxima d'absorption de quelques-unes des solutions étudiées, ainsi que celles des maxima des cristaux.

A l'état solide, la phénolsulfonephthaléine se présente sous la forme de cristaux rouge brun. Son spectre de diffusion est constitué par quatre bandes ayant leurs maxima situés à 521, 582, 827 et $1.165 \cdot 10^{-13}$. Les maxima 521 et $827 \cdot 10^{-13}$ sont très voisins de ceux des bandes du spectre des solutions de la forme B (535 et 838). La bande dont le maximum est situé à $582 \cdot 10^{-13}$ occupe sensiblement la même position (586) que la bande de B' la plus proche du rouge.

D'après cela, à l'état solide, la phénolsulfonephthaléine serait surtout constituée par un mélange des formes B et B' (voir le tableau I).



Tétrabromosulfonephénolphtaléine.

Les mesures d'absorption de ce composé ont été effectuées sur ses solutions dans l'alcool, l'eau, le benzène, l'acide acétique aqueux et alcoolique, les alcalis (CO_2Na , et HONa) et dans ClH alcoolique 1,5 N.

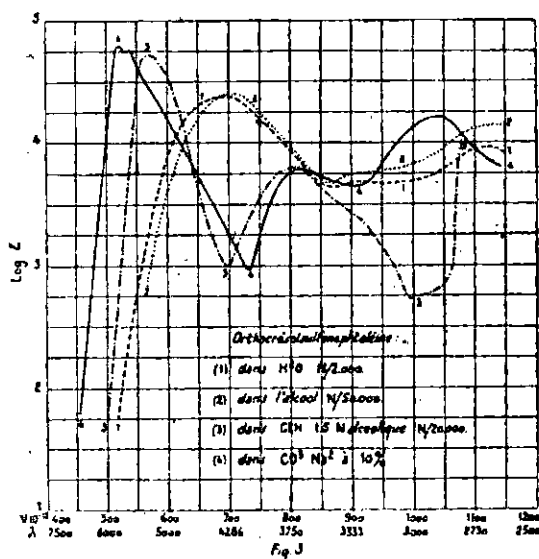
D'après leurs spectres d'absorption, les solutions aqueuses de ce corps contiennent, pour toutes les dilutions, un mélange en quantités notables des deux formes A et B. Par contre, dans l'alcool, quelle que soit la concentration, seul le spectre de A apparaît.

Si l'on passe de la solution alcoolique neutre à la solution chlorhydrique, l'absorption change, le liquide devient rapidement incolore et possède alors l'absorption de la forme carbinol, sans que l'on puisse percevoir l'apparition, même très brève, du spectre de B' qui, dans les mêmes conditions, apparaît dans le cas de la phénolsulfonephthaléine.

Dans le benzène c'est le spectre de la forme lactonique qui apparaît et dans CO_2Na , celui de la variété B à l'état pur. L'absorption d'une solution fraîchement préparée de tétrabromophénolsulfonephthaléine dans HONa , correspond à celle d'un mélange des deux variétés B et C. Ici encore, cette solution se décolore peu à peu et, après quelques jours, son spectre est celui du sel alcalin du carbinol.

A l'état solide, ce composé est très peu coloré. Son spectre de diffusion est constitué par une bande principale située à $1052 \cdot 10^{-13}$, ce qui correspond à la forme lactonique.

On trouvera sur la figure 2 les courbes d'absorption de la tétrabromophénol-sulfonephthaléine dans l'alcool (forme A) (1), dans H_2O N/50.000 (mélange des formes A et B) (2), dans le benzène (forme L) (3), dans CO_2Na à 10 0/0 (forme B) (4) et enfin, dans HONa après plusieurs jours (sel du carbinol) (5).



Orthocrésolsulfonephthaléine.

L'analyse spectrale de cette substance a été faite en solution dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique aqueux et alcoolique, ClH alcoolique 1,5 N, CO_2Na , et enfin dans HONa à 5 0/0.

D'après ces mesures, la plupart des solutions étudiées contiennent un mélange des divers isomères. Toutefois, les solutions benzéniques sont incolores et leur absorption est celle de la forme lactonique pure, dans l'eau et dans l'alcool très étendu c'est la forme A qui est surtout présente et dans ClH alcoolique la variété B' prédomine.

Les spectres des solutions alcalines, CO_2Na , à 10 0/0 et HONa à 5 0/0, sont ceux de la forme B à l'état sensiblement pur.

A l'état cristallin ce composé est marron et son spectre de diffusion possède quatre bandes principales dont les maxima sont situés à : 515, 570, 850, 1.120×10^{-12} . Les positions de la première et de la troisième bande sont très proches de celles des bandes de la forme B, alors que la seconde et la quatrième bande sont situées dans la même région que celles de la forme A.

D'après cela, les cristaux étudiés seraient formés d'un mélange des deux desmotropes A et B (voir le tableau II).

Solvant	Normalité	Forme	Orthocrésolsulfonephthaléine							
			500	600	700	800	900	1000	1100	$\lambda \cdot 10^{-12}$
H_2O	N 20.000	A								
Alcool	N 50.000	A								
ClH alcoolique	N 20.000	B'								
CO_2Na^2	N 20.000	B								
Spectre de diffusion										
Dibromo-orthocrésolsulfonephthaléine										
H_2O	N 20.000	A								
Alcool	N 20.000	A								
CO_2Na^2	N 20.000	B								
Spectre de diffusion		4								

Tableau II.

Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption des solutions d'orthocrésol-sulfonephthaléine dans H_2O (forme A) (1), dans l'alcool N/50.000 (forme A) (2), dans ClH alcoolique 1,5 N (forme B') (3) et enfin dans CO_2Na , à 10 0/0 (forme B) (4). Le tableau II contient les positions des maxima d'absorption des bandes de quelques-unes des solutions étudiées ainsi que ceux du spectre de diffusion des cristaux.

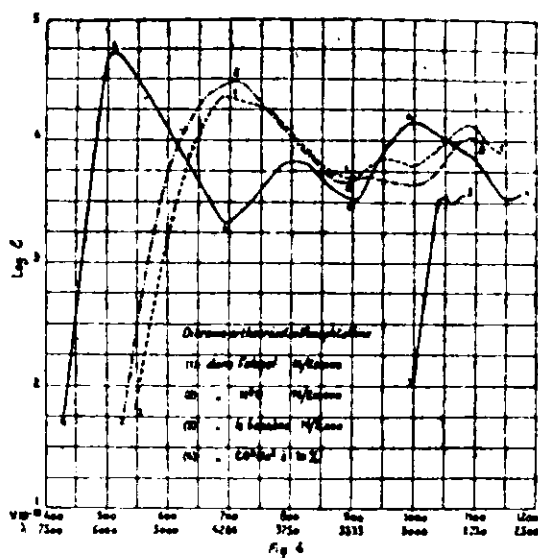
Dibromo-orthocrésolsulfonephthaléine.

Les mesures des coefficients d'absorption de ce composé ont été faites sur des solutions dans l'eau, l'alcool, le benzène, l'acide acétique alcoolique et aqueux, CO_2Na , et dans $HONa$ à 5 0/0.

L'examen des spectres ainsi obtenus montre que, dans l'alcool et dans l'eau, pour toutes les concentrations de N/200 à N/50.000 on ne peut déceler que la forme A. Il en est de même pour les solutions alcooliques et aqueuses d'acide acétique 1,5 N. Dans le benzène, le spectre de la forme lactonique apparaît à l'état pur. Enfin, dans les solutions alcalines (CO_2Na , à 10 0/0, $HONa$ à 5 0/0) il ne semble exister que la forme B.

A l'état solide cette substance est très peu colorée et son spectre de diffusion correspond à celui de la forme lactonique, ayant un maximum situé à $1.091 \nu \cdot 10^{-11}$.

Dans la figure 4 sont réunies les courbes d'absorption de ce corps dans l'alcool (forme A) (1), dans l'eau (forme A) (2), dans le benzène (forme L) (3) et dans CO_2Na , à 10 0/0 (forme B) (4). Dans le tableau II les maxima d'absorption de certaines des solutions étudiées et du spectre de diffusion des cristaux sont indiqués.



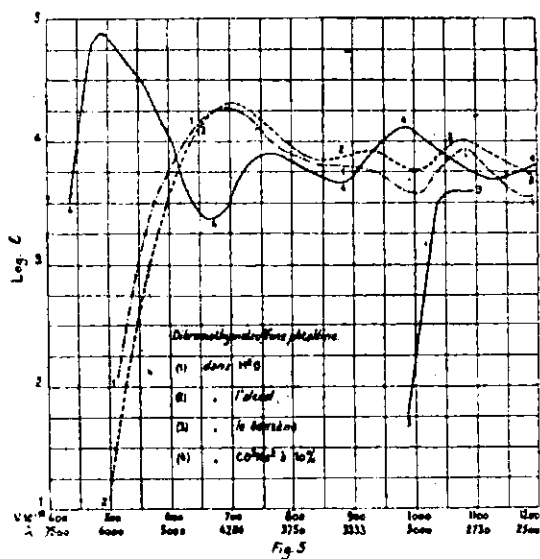
Thymolsulfonephthaléine.

Cette substance est insoluble dans H_2O et dans les solutions acides aqueuses, son absorption a été mesurée dans l'alcool, ClH alcoolique, CO_2Na , à 10 0/0, $HONa$ à 5 0/0 et dans le benzène.

D'après les spectres des solutions étudiées, ce composé se trouve en solution alcoolique, quelle que soit la concentration, sous les deux formes A et B'. Dans le cas des solutions acétiques alcooliques il en est de même. Le spectre de la forme B' apparaît à l'état sensiblement pur dans ClH alcoolique 1,5 N et celui de la forme lactonique dans le benzène. Enfin, en milieu alcalin on ne peut déceler que le spectre de la forme B.

Les courbes d'absorption des desmotropes de ce corps ont été données dans le mémoire traitant des généralités (1).

En ce qui regarde le spectre de diffusion de ce corps, qui à l'état cristallin est rouge violet, il est constitué par cinq bandes dont les maxima sont situés respectivement à 496, 594, 794, 916 et $1100 \nu \cdot 10^{-11}$. La première et la troisième de ces bandes ont sensiblement les mêmes maxima que les deux bandes les plus proches du rouge de la forme B (497 et $785 \nu \cdot 10^{-11}$) mais les autres bandes ne semblent appartenir à aucune des formes desmotropes de la thymolsulfonephthaléine. (Voir sur le tableau III les positions des maxima d'absorption des solutions des différentes formes et ceux des spectres de diffusion de ce composé.)



Dibromo-thymolsulfonephthaléine.

Les mesures d'absorption ont été effectuées sur les solutions de ce composé H₂O, l'alcool, le benzène, ClH alcoolique, l'acide acétique alcoolique, CO₂Na, et dans HONa à 5 0/0.

Les résultats obtenus ont permis d'établir que dans les solutions neutres (H₂O, alcool) et dans l'acide acétique dilué, seul le spectre de la forme A apparaît. Les solutions alcalines ne contiennent que la forme B et enfin dans le spectre de la solution alcoolique chlorhydrique on constate la présence des bandes de A et de B' lorsque la concentration est de N/2.000; à de plus grandes dilutions on ne peut déceler que le spectre de A.

A l'état solide, le spectre de diffusion de ce composé correspond à celui de la forme lactonique ($v_{max} = 1.091 \cdot 10^{-13}$).

Sur la figure 5, ont été tracées les courbes de la dibromothymolsulfonephthaléine dans H₂O (forme A) (1), dans l'alcool (forme A) (2), dans le benzène (forme L) (3) et enfin dans CO₂Na, à 10 0/0 (forme B) (4). Dans le tableau III on trouvera indiquées les positions des maxima d'absorption de cette substance dans les solutions étudiées et à l'état solide.

Solvant	Normalité	Forme	Thymolsulfonephthaléine						
			500	600	700	800	900	1000	1100 $\mu 10^{-12}$
Alcool	N/200	A							
ClH alcoolique	N/2000	B'							
CO ³ Na ²	N/20000	B							
Spectre de diffusion									
Dibromo - thymolsulfonephthaléine									
Alcool	N/20000	A							
H ² O	N/20000	A							
ClH alcoolique	N/20000	A							
CO ³ Na ²	N/20000	B							
Spectre de diffusion									

Tableau III.

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR L'ABSORPTION
DES PHÉNOLSULFONEPHTALÉINES.

Influence du groupe SO_3H . — Le changement d'absorption qui accompagne le passage des benzaurines aux phénolsulfonephtaléines, par introduction du groupe SO_3H , se traduit surtout par une variation dans l'intensité d'absorption et un déplacement des bandes sans que leur forme subisse de changement appréciable. C'est ainsi que si l'on compare les spectres de la forme A de la benzaurine (fig. 1, courbe 6) et de la phénolsulfonephtaléine (courbes 1 et 2), on constate que la présence de SO_3H provoque une *élévation de l'intensité d'absorption et un déplacement* de la bande principale qui caractérise le spectre de A, vers les *grandes longueurs d'onde*, la forme de cette bande restant sensiblement la même.

En ce qui concerne l'influence exercée par l'introduction du groupe SO_3H sur la forme B, elle consiste également en un changement dans la position des bandes et une variation de l'intensité d'absorption sans qu'il se produise de modification importante dans la forme générale du spectre comme on peut le voir sur la figure 1 qui contient les courbes des solutions acides de la benzaurine (courbe 7) et de la phénolsulfonephtaléine (courbe 4). La présence de la fonction acide sulfonique a pour effet de *diminuer l'intensité d'absorption des bandes* (en particulier celle de la seconde) *et de déplacer l'absorption vers les courtes longueurs d'onde*.

Enfin, si l'on compare l'absorption des solutions alcalines de la tétrabromobenzaurine (fig. 2, courbe 6) et de la tétrabromophénolsulfonephtaléine (courbe 7) on constate que l'allure générale des bandes de ces deux substances n'est pas très différente et que la présence de SO_3H provoque une *diminution de l'intensité d'absorption et un déplacement de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde*.

Influence du brome. — L'introduction de brome sur les phénol, orthocrésol et thymolsulfonephtaléines ne modifie pas l'aspect général des bandes mais produit une variation dans la position et dans l'intensité d'absorption des bandes. Cette variation est différente suivant la forme desmotrope considérée.

Dans le cas de la *phénolsulfonephtaléine*, la fixation de brome a pour effet d'*augmenter légèrement l'intensité d'absorption de A ainsi que de provoquer un effet hypsochrome* et, par contre, de *diminuer l'intensité d'absorption des bandes de la forme B* et de *déplacer ces bandes vers les grandes longueurs d'onde* (comparer les courbes tracées sur les figures 1 et 2).

En ce qui regarde l'*orthocrésolsulfonephtaléine*, la présence de brome sur cette molécule provoque un *déplacement de l'absorption vers le rouge, une diminution de l'intensité de la première bande et une légère augmentation de la seconde* (voir les courbes tracées sur les fig. 3 et 4).

Enfin si l'on passe de la *thymolsulfonephtaléine* à son dérivé dibromé, on observe un déplacement de l'absorption vers les *grandes longueurs d'onde* et une *augmentation générale de l'intensité de cette absorption*.

La *fixation de radicaux alcoyles* sur la molécule de phénolsulfonephtaléine provoque, comme dans le cas des autres substituants, un changement dans la position et dans l'intensité d'absorption des bandes qui caractérisent les spectres des divers desmotropes sans que ces bandes subissent un changement de forme important.

RÉSUMÉ.

Les conclusions que l'on peut énoncer d'après l'ensemble des résultats qui viennent d'être exposés sont identiques à celles qui ont été formulées à la suite de l'étude spectrale des benzaurines et des phénolphtaléines.

Les benzaurines et les phtaléines qui ont des structures analogues possèdent, ainsi qu'il était à prévoir, des spectres tout à fait semblables (compte tenu du nombre et de la nature des substituants présents sur les noyaux aromatiques) et les mêmes possibilités de métamorphoses.

Les phénolsulfonephtaléines peuvent en solution neutre exister sous trois formes desmotropes colorées dans le visible et par fixation d'eau ou d'alcool elles sont susceptibles de se transformer en carbinols. Enfin elles peuvent, grâce à la présence de SO_3H en ortho vis-à-vis du carbone central, prendre une forme lactonique (L) incolore.

Dans beaucoup de cas, il a été possible de déterminer les conditions de milieux dans lesquelles chacune des formes tautomères d'une même substance existe en solution à l'état sensiblement pur, ce qui a permis de déterminer les spectres de ces formes.

L'étude des spectres de diffusion de ces corps à l'état de poudre m'a permis avec M^{••} Guilmart, de montrer que, à l'état solide, ces substances existent également sous les trois formes colorées et sous la forme lactonique incolore.

De même que pour les benzaurines et les phénolphtaléines, la salification des sulfonephtaléines ne provoque aucun changement appréciable dans leurs spectres d'absorption si cette salification n'est pas accompagnée d'une modification de

structure. C'est ainsi que la forme B de la tétrabromophénolsulfonephthaléine possède le même spectre en solution aqueuse neutre et en milieu alcalin, que le spectre de la forme B' est identique dans les solvants neutres et en présence d'acide... Le changement de pH d'une solution a seulement comme conséquence un déplacement de l'équilibre des formes présentes.

Les courbes tracées sur les diverses figures, ainsi que les données réunies dans les tableaux I, II, III concernant les positions des maxima d'absorption des solutions étudiées permettent de connaître la variation d'absorption de chacune des formes d'une même substance suivant le milieu.

L'ensemble des résultats obtenus permet également de déterminer comment varient les spectres des formes tautomères A, B, B' et L suivant le nombre et la nature des éléments ou des radicaux fixés sur les noyaux aromatiques.

Les recherches concernant la variation de l'équilibre entre les desmotropes d'une même substance soit quand on change de solvant soit quand on introduit des éléments ou des radicaux sur les termes les plus simples de chaque série ainsi que la discussion concernant la structure que l'on doit attribuer aux diverses formes des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres seront exposées dans un prochain mémoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement M^{me} Grumez, M^{me} Guilmart et M. Martynoff de l'aide si précieuse qu'ils m'ont apportée.

(1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 865. — (2) S.F. ACRÉE, *Am. Chem. Journ.*, 1908, 30, 528. — (3) H. MOHLER, H. FORSTER et G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chem. Acta*, 1937, 20, 654.

N° 41. — Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption. VI. Influence des substituants et de la nature du milieu sur l'équilibre de leurs formes desmotropes colorées; par M^{me} P. RAMART-LUCAS (9.10.42).

L'analyse spectrale des benzaurines, des phthaléines et des phénolsulfonephthaléines a permis d'établir que ces composés peuvent, en milieu neutre, exister à l'état d'équilibre sous trois formes colorées dans le visible (soient A, B, B' ces trois formes). Par fixation d'eau ou d'alcool toutes ces substances sont susceptibles de se transformer en dérivés carbinoliques incolores (C). Enfin les phthaléines et les sulfonephthaléines peuvent prendre la forme lactone incolore (L).

Il m'a été possible de fixer, dans la plupart des cas, les conditions de solvant et de dilution dans lesquelles chacune de ces formes se trouve à l'état sensiblement pur, en sorte que l'on a pu déterminer leurs spectres et connaître comment varient ces spectres suivant le nombre et la nature des éléments ou des radicaux présents sur la molécule et aussi suivant le solvant (1).

Ces recherches devaient également permettre de connaître comment l'équilibre, entre les formes desmotropes d'une même substance, change suivant les substituants présents sur les noyaux aromatiques, la nature du solvant et la concentration.

J'exposerai ici l'essentiel des phénomènes observés en ce qui concerne la variation de l'équilibre entre les formes présentes en solution, d'après les spectres de ces solutions :

1° Lorsque l'on introduit des éléments ou des radicaux sur la benzaurine (1), corps qui constitue le terme le plus simple des colorants hydroxylés du triphénylméthane, le solvant et la concentration restant fixes.

2° Quand on fait varier la concentration de chacune des diverses solutions d'une même substance.

3° Si, pour une même substance, la concentration restant la même, on change le solvant.

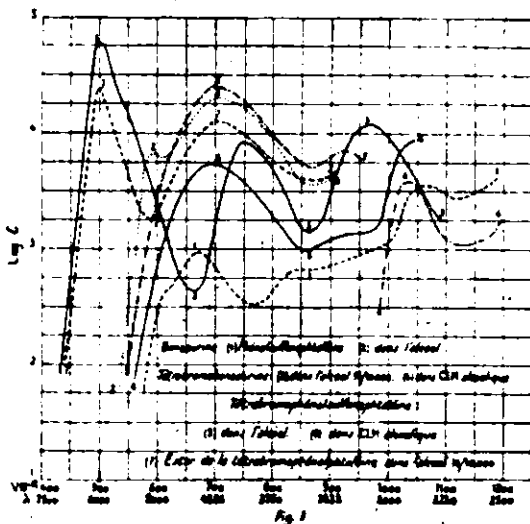
Dans les spectres des solutions étudiées, chacun des desmotropes présents sera caractérisé par la forme et la position de celle de ses bandes qui se trouve vers les plus grandes longueurs d'onde. Les positions des maxima de ces bandes sont situés (suivant la nature du milieu et celle des substituants présents) : pour A entre 650 et 750, pour B entre 480 et 520 et enfin pour B' entre 540 et 594 μ .10⁻¹¹.

Ces recherches ont exigé un très grand nombre de mesures. Les résultats obtenus seront résumés dans certains cas par des courbes d'absorption (dans le visible). Par ailleurs, sur les tableaux I et II sont indiquées, pour quelques-unes des solutions étudiées, les formes dont la présence a été nettement décelée par l'analyse spectrale, ainsi que les conditions de solvant et de concentration dans lesquelles ces mesures ont été faites.

Il est toutefois nécessaire d'insister sur le fait que les spectres des desmotropes

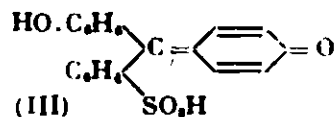
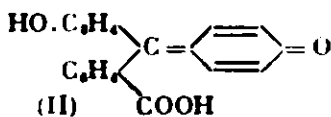
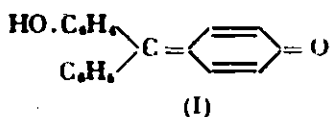
colorés dans le visible des substances étudiées sont situés dans des régions très voisines. Il en résulte que lorsque dans le spectre d'une solution on ne peut déceler que celui d'une seule forme, cela ne signifie pas nécessairement que la solution contient seulement cette forme mais que, si d'autres desmotropes sont présents, ils le sont en trop faible quantité pour que leurs bandes puissent apparaître. Il s'ensuit que les résultats donnés ne peuvent avoir qu'un caractère qualitatif.

L'absorption des solutions a été mesurée, lorsque la solubilité des substances étudiées l'a permis: dans le benzène, le chloroforme, l'éther, le dioxane, l'eau, l'alcool. En milieu neutre, en présence d'acides et en solution alcaline. Les concentrations ont varié selon les cas de N/200 à N/50.000.



INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION.

J'exposerai, en premier lieu, comment se trouve modifié l'équilibre entre les desmotropes A, B, B' quand on passe de la série de la benzaurine (I) à la série de la phtaléine (II) et à celle de la sulfonephtaléine (III), c'est-à-dire quand on introduit sur le radical phényle des benzaurines, en ortho, vis-à-vis du carbone central, les groupes COOH et SO₃H. Je décrirai ensuite comment varient, pour ces trois classes de corps, les proportions respectives des desmotropes lorsque, toutes choses égales par ailleurs, on introduit dans leurs molécules des atomes de brome ou des radicaux alcoyles.



Influence du groupe SO₃H. — Le spectre de la benzaurine, en milieu alcoolique neutre, correspond à celui d'un mélange contenant une proportion notable de A, une faible quantité de B' et une très forte proportion de carbinol. Le passage de la benzaurine à son dérivé sulfoné a pour conséquence de modifier, de façon importante, l'équilibre entre ces diverses formes. Dans le spectre de la solution alcoolique de phénolsulfonephtaléine on ne trouve plus que les bandes de A et de B', comme on peut le voir sur la figure 1 qui contient les courbes de la benzaurine (1) et de la phénolsulfonephtaléine (2) dans l'alcool à 95° à la concentration de N/2.000.

De même, le passage de la tétrabromobenzaurine à son dérivé ortho-sulfoné est accompagné d'une variation considérable de l'équilibre des formes présentes en solution alcoolique. D'après leurs absorptions, les solutions de ces deux corps contiennent, à l'état sensiblement pur, le premier la forme B et le second la variété A (voir fig. 1, les courbes 3 et 5).

Si l'on acidifie ces solutions alcooliques par ClH, celle de la tétrabromobenzaurine de bleue devient rapidement jaune puis incolore et son spectre est alors celui de la forme carbinol (4). Dans le cas de la tétrabromophénolsulfonephtaléine l'équilibre

est également déplacé en faveur du carbinol, mais de façon moins importante, la solution contient encore en effet une proportion importante de A (6).

Influence du groupe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. — L'étude de la variation de l'équilibre des formes présentes, quand on passe de la série de la benzaurine à celle de la phénolphthaléine, a seulement été faite dans le cas des dérivés bromés, les esters des phénolphthaléines n'ayant pu être obtenus à l'état pur par suite de leur instabilité.

L'introduction du groupe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, dans la tétrabromobenzaurine a comme conséquence un déplacement de l'équilibre en faveur de A dans les solutions alcooliques. En effet, dans ce solvant, le spectre de la tétrabromobenzaurine coïncide avec celui de la forme B sensiblement pure alors que, dans les mêmes conditions, l'ester de la tétrabromophénolphthaléine se trouve d'après son absorption sous les deux formes B et A, cette dernière forme étant en quantité prépondérante (comparer fig. 1 les courbes 3 et 7).

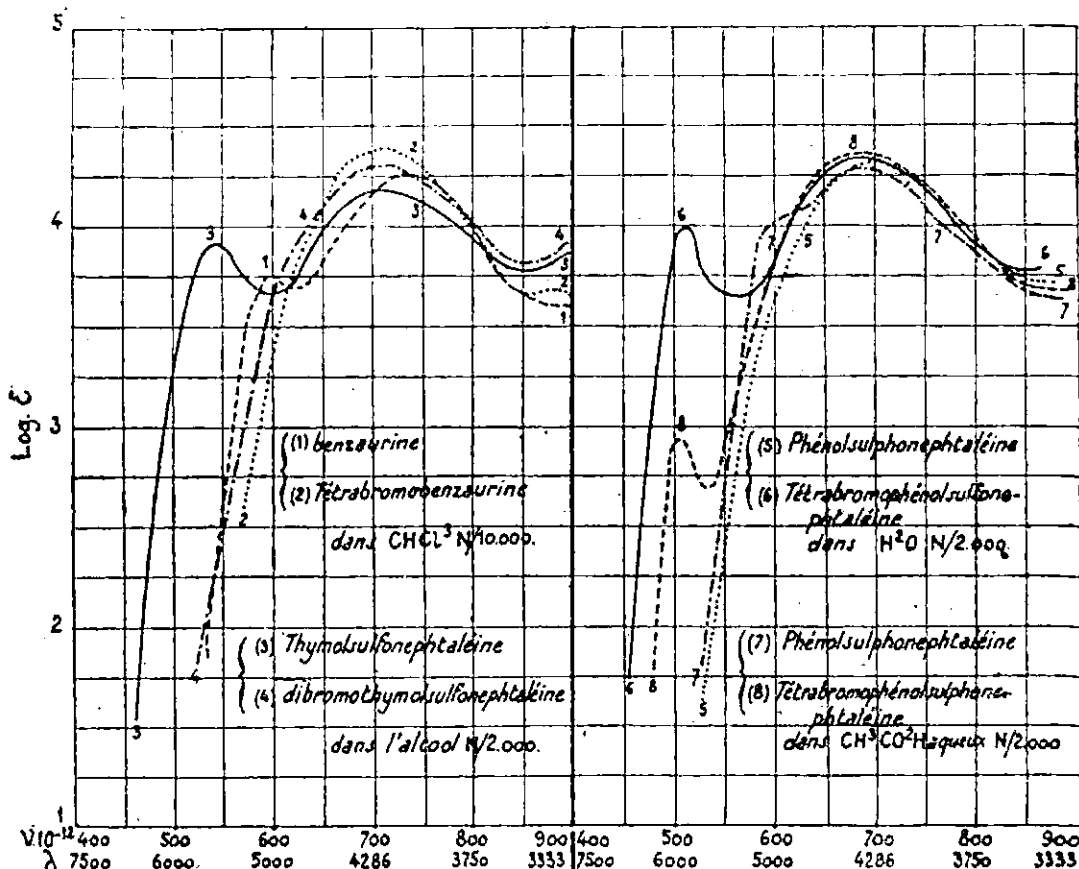


Fig. 2

Influence du brome. — Les recherches concernant l'influence du brome sur l'équilibre des desmotropes ont pu donner lieu à un plus grand nombre d'observations que dans le cas des autres substituants.

Quand on passe de la benzaurine à son dérivé tétrabromé, l'équilibre entre les diverses formes est modifié de façon parfois considérable. C'est ainsi que, dans l'alcool, alors que le spectre de la benzaurine est celui d'un mélange des trois formes A, B' et C, l'absorption de la tétrabromobenzaurine correspond seulement à celle de la forme B (voir fig. 1, les courbes 1 et 3).

Dans le chloroforme N/2.000, la benzaurine prend les deux formes A et B' (fig. 2, courbe 1); l'introduction de brome dans sa molécule provoque un déplacement de l'équilibre en faveur de A. Dans le spectre de la solution chloroformique de tétrabromobenzaurine on ne peut en effet déceler que celui de A (fig. 2, courbe 2), la bande appartenant à B' a complètement disparu.

En ce qui regarde les phénolsulfonephthaléines, on observe que, de façon générale, el passage des dérivés non-bromés aux dérivés bromés est accompagné d'un déplacement de l'équilibre en faveur de A lorsque ces substances sont en solutions alcooliques. C'est ainsi que toutes les solutions alcooliques N/2.000 de phénol-, orthocrésol- et thymolsulfonephthaléines soit à l'état neutre, soit en présence d'acide acétique contiennent d'après leurs spectres un mélange des deux formes A et B' (voir fig. 4) tandis que, dans les mêmes milieux, les dérivés bromés se trouvent sous

la forme A, comme on peut le constater d'après les courbes d'absorption de la thymolsulfonephthaléine et de son dérivé dibromé (fig. 2, courbes 3 et 4) de l'orthocrésolsulfonephthaléine et de son dérivé dibromé dans CH_3COOH alcoolique 1,5 N (fig. 3, courbes 1 et 2).

Le phénomène se présente d'une façon différente quand on passe de la phénolsulfonephthaléine à son dérivé tétrabromé en solution aqueuse neutre ou acétique. La première prend dans l'eau la forme A (fig. 2, courbe 5) alors que le second s'y trouve sous les deux formes A et B (courbe 6). Si l'on acidifie ces solutions aqueuses avec CH_3COOH , l'équilibre des desmotropes de la phénolsulfonephthaléine est déplacé en faveur de B' (courbe 7) alors que dans le cas de son dérivé tétrabromé l'équilibre est déplacé en faveur de A (courbe 8).

Enfin, de façon générale, les dérivés non-bromés : benzaurine, phénolsulfonephthaléines existent dans l'alcool chlorhydrique surtout sous la forme B'. L'introduction de brome dans ces composés provoque une diminution plus ou moins importante de cette forme dans le même milieu, alors qu'apparaît selon les cas soit la forme carbinol, soit la variété A comme le montrent les courbes d'absorption des solutions dans ClH alcoolique de la benzaurine (fig. 3, courbe 5), de son dérivé tétrabromé (fig. 1, courbe 4), de la phénolsulfonephthaléine (fig. 3, courbe 6) et de son dérivé tétrabromé (courbe 7), et enfin de la thymolsulfonephthaléine (courbe 3) et de son dérivé dibromé (courbe 4).

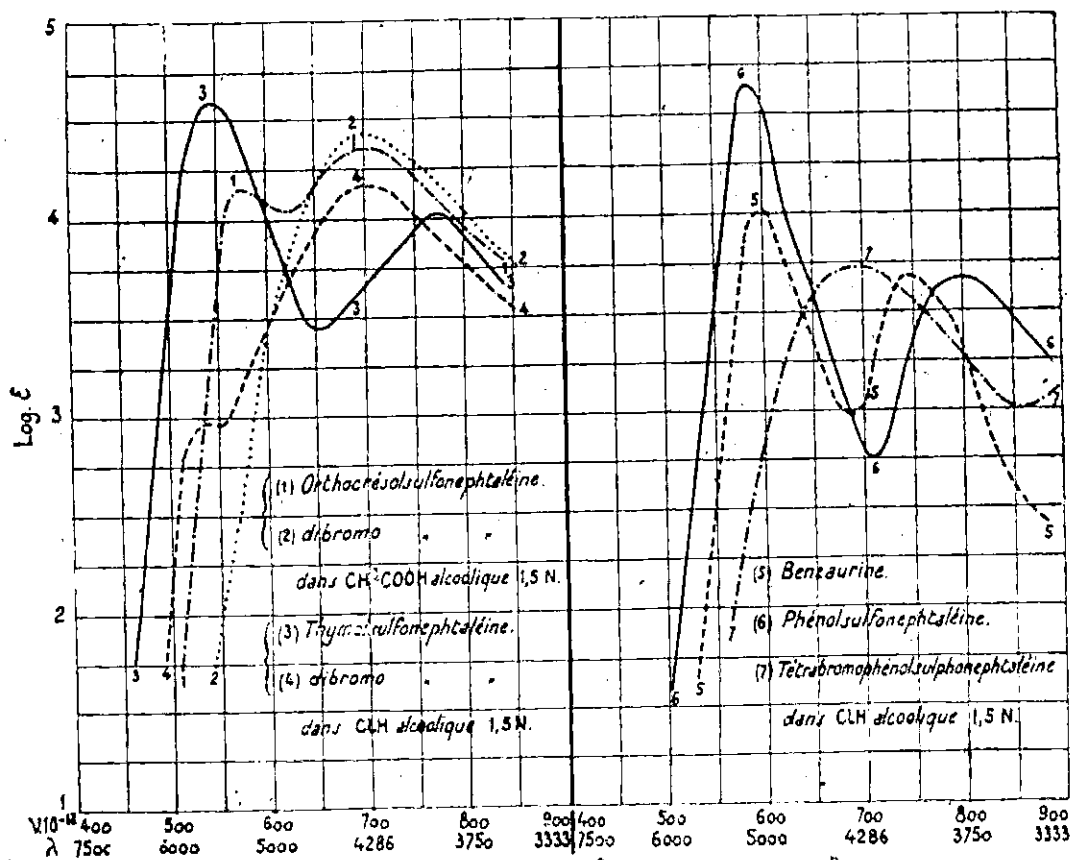


Fig. 3

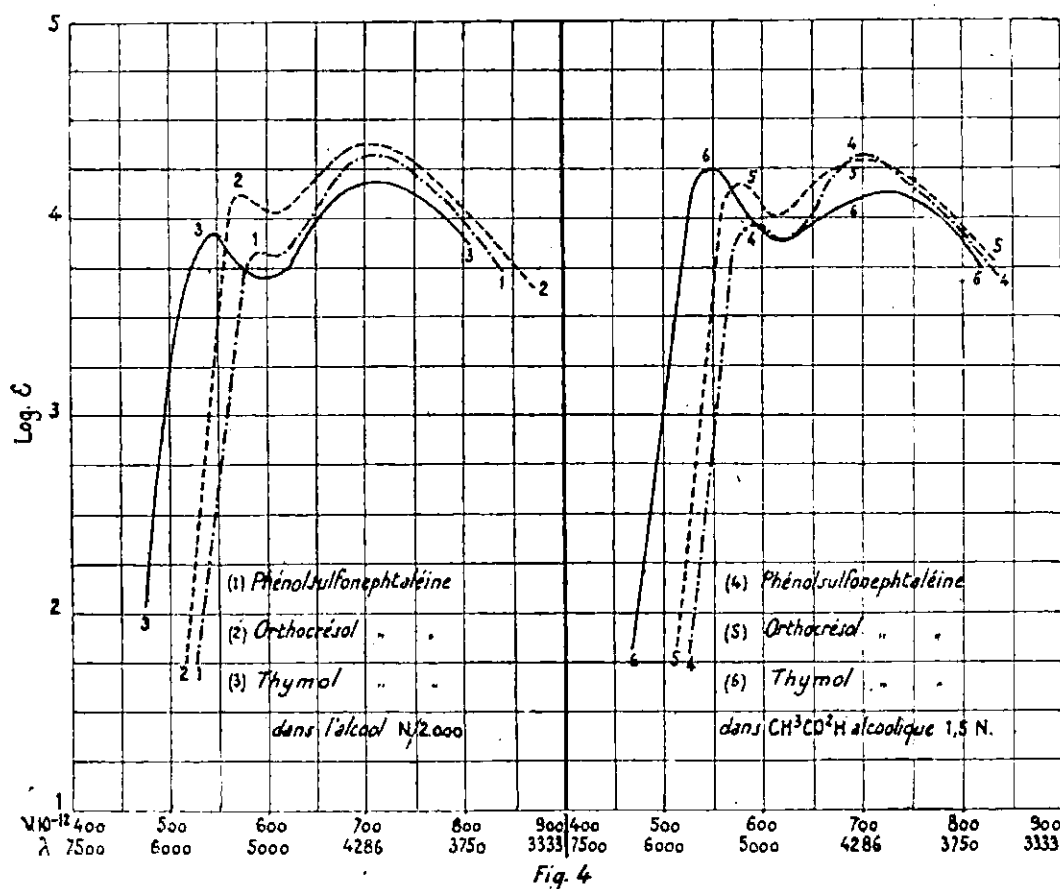
Influence des alcoyles. — Cette influence des alcoyles a seulement été étudiée dans la série des phénolsulfonephthaléines.

Tous ces composés se trouvent en solutions alcooliques sous les deux formes A et B'. Les proportions de B' augmentent progressivement avec le nombre de radicaux présents. L'intensité de la bande de B' s'élève en effet quand on passe de la phénolsulfonephthaléine à l'orthocrésol- puis à la thymolsulfonephthaléine (voir fig. 4 les courbes 1, 2, 3). Toutefois le déplacement de l'équilibre n'est pas très important.

Si l'on ajoute de l'acide acétique à ces solutions, le phénomène garde la même allure, mais les quantités de B' s'accroissent légèrement comme le montrent les courbes 4, 5 et 6 de la même figure.

Enfin, si l'on compare les spectres des dibromo-orthocrésol- et dibromothymolsulfonephthaléines on constate que, pour les dérivés bromés l'équilibre se déplace

également en faveur de la forme B' à mesure que le nombre d'alcoyles fixés sur la molécule augmente.



INFLUENCE DU MILIEU.

Dans certains solvants tels que le benzène, l'éther, le dioxane, les benzaurines et les esters des phénolphtaléines, qui ne peuvent prendre la forme lactonique, d'après leurs spectres se trouvent généralement sous la forme A. Les phénolphtaléines et les sulfonephthaléines donnent avec ces solvants des solutions incolores dont les spectres correspondent à la lactone.

La variété A existe le plus souvent en milieu neutre dans le chloroforme, l'alcool, l'eau. On la rencontre parfois en milieu acide mais il n'a pas été possible de la déceler en solution alcaline.

La forme B se rencontre le plus fréquemment en milieu alcalin accompagnée parfois d'une certaine quantité de carbinol. Elle peut également exister en milieu neutre. Enfin, dans certains cas elle apparaît en présence d'acide acétique mais elle se trouve alors mélangée à une forte proportion de A.

En ce qui concerne la forme B' lorsqu'elle existe en milieu neutre, elle est toujours accompagnée d'une quantité plus ou moins importante de A. Dans certaines solutions chlorhydriques (alcool, chloroforme) elle se trouve soit à l'état sensiblement pur soit mélangée avec des quantités plus ou moins importantes de A ou de C.

L'étude de la variation de l'équilibre suivant la nature du milieu, sera faite en comparant les absorptions d'une même substance dans divers solvants, la concentration restant la même.

On trouvera indiquées dans les tableaux I et II les formes dont la présence a pu être nettement décelée dans quelques-unes des solutions de chaque substance étudiée.

Benzaurines et phénolphtaléines.

La benzaurine se trouve sous la variété A dans le benzène, l'éther, le dioxane et dans le chloroforme étendu (N/50.000). Dans l'alcool cette forme est accompagnée

d'une forte proportion de carbinol et d'une faible quantité de B' (voir fig. 1, courbe 1).

Si à la solution chloroformique de cette substance on ajoute une trace de ClH, le spectre de A disparaît et se trouve remplacé par celui de B' à l'état sensiblement pur. L'addition d'une petite quantité de ClH à la solution de benzaurine dans l'alcool absolu provoque également un déplacement de l'équilibre en faveur de B' mais, dans ce cas, une quantité notable de carbinol reste présente. Enfin, si à la solution alcoolique neutre on ajoute de faibles quantités de HOK la forme B apparaît mélangée à du carbinol (voir le tableau 1).

La tétrabromobenzaurine existe dans le chloroforme et l'éther sous la forme A, dans l'alcool et les alcalis sous la variété B, enfin, dans les acides, elle est transformée en carbinol. Sur la figure 5 on trouvera les courbes de ce composé dans l'éther (A) et dans l'alcool (2) N/10.000.

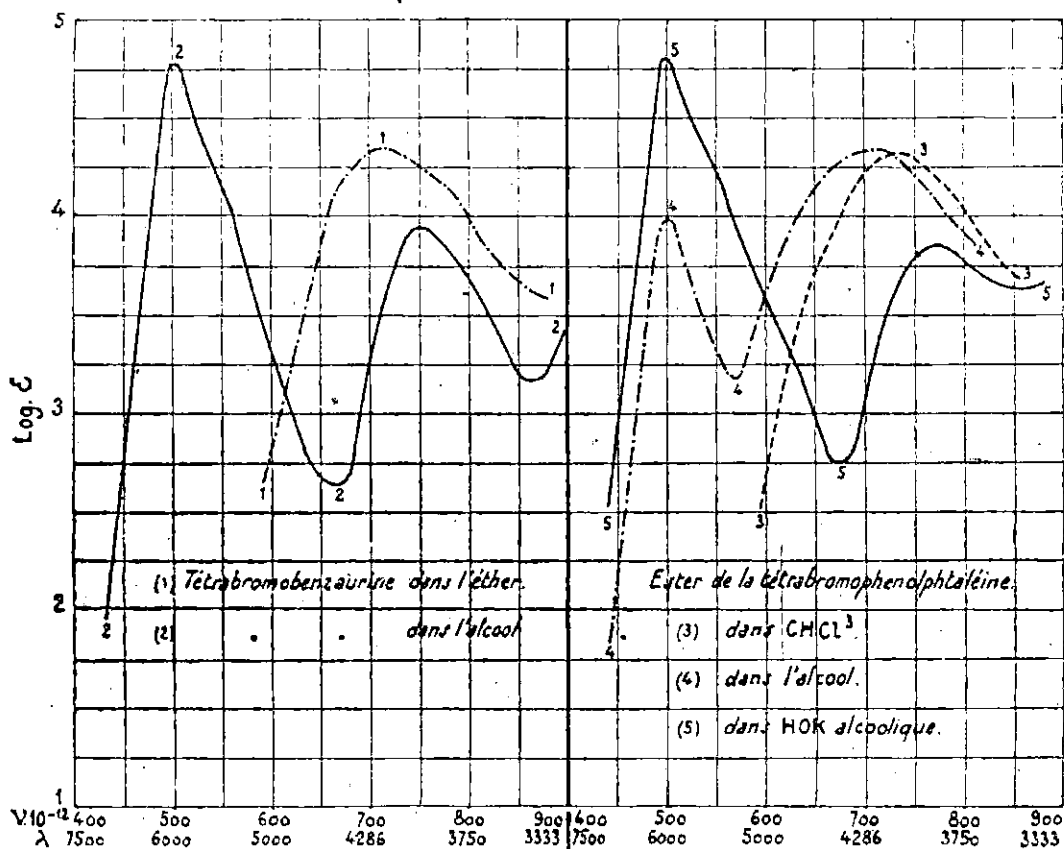


Fig. 5

Dans aucune des solutions étudiées il n'a été possible de déceler la forme B' de la tétrabromobenzaurine.

L'ester éthylique de la tétrabromophthaléine apparaît en milieu neutre dans le benzène et dans le chloroforme sous la forme A sensiblement pure. Dans l'alcool l'équilibre se déplace en faveur de B; si l'on ajoute une trace de HOK à cette solution alcoolique, le déplacement de l'équilibre s'accroît dans le même sens et le spectre de la solution alcaline correspond seulement à celui de B. Sur la figure 5 sont tracées les courbes de cette substance dans CHCl₃ (3), dans l'alcool (4) et dans HOK alcoolique (5). Ici encore la forme B' n'a pu être mise en évidence dans aucune des solutions étudiées.

Phénolsulfonephthaléines.

Du point de vue de la variation de l'équilibre entre les formes desmotropes des phénolsulfonephthaléines suivant le milieu, ces composés peuvent être classés en deux groupes : les phénol-, orthocrésol- et thymolsulfonephthaléines d'une part, et leurs dérivés bromés d'autre part.

Les combinaisons faisant partie du premier groupe prennent sensiblement les mêmes formes lorsqu'elles sont dissoutes dans les mêmes solvants. Elles sont sous

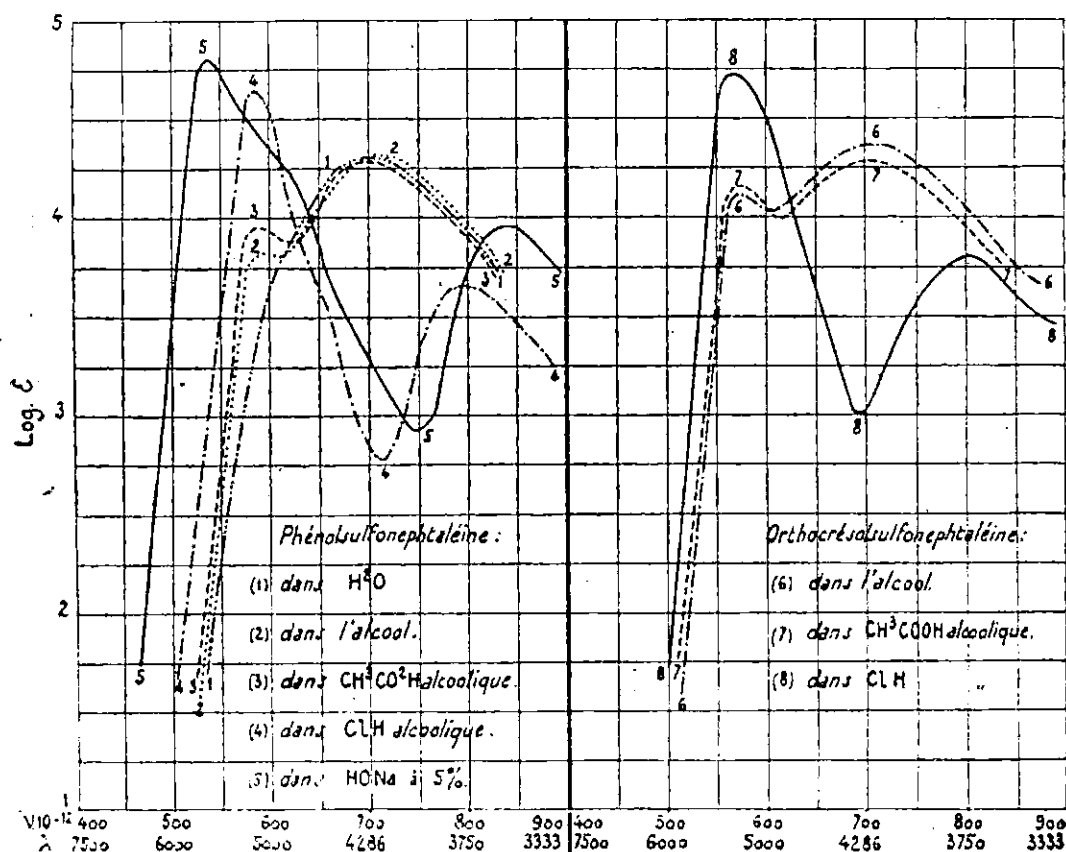


Fig. 6

la forme lactonique dans le benzène et sous la forme A dans l'eau. Si l'on passe de la solution aqueuse à la solution alcoolique de l'une de ces substances l'équilibre se déplace en faveur de la forme B'. Le spectre des solutions alcooliques de chacun de ces composés correspond à celui d'un mélange formé d'une forte proportion de A à côté d'une quantité notable de B'. (voir fig. 4 les courbes 1, 2, 3). L'addition d'acide acétique à ces solutions alcooliques a pour effet d'augmenter légèrement les proportions de B' dans le mélange.

En milieu chlorhydrique alcoolique, la forme B' peut seule être décelée. Enfin, dans les alcalis, B existe à l'état sensiblement pur.

Je donne à titre d'exemple sur la figure 6 les courbes d'absorption de la phénolsulfonephthaléine dans H_2O (A) (1), dans l'alcool (A et B') (2), dans l'acide acétique alcoolique 1,5 N (B') (3) et dans $HONa$ à 50/0 (B) (5). Sur cette même figure on trouvera également les courbes de l'orthocrésolsulfonephthaléine dans l'alcool (A et B') (6), dans l'acide acétique alcoolique (A et B') (7) et enfin dans ClH alcoolique (B') (8).

L'introduction de brome dans chacune de ces substances modifie de façon importante l'équilibre entre les formes desmotropes suivant le milieu.

La tétrabromophénolsulfonephthaléine prend dans le benzène la forme lactone et dans l'alcool elle existe seulement sous la forme A (fig. 7, courbe 1). Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette solution, l'intensité d'absorption de la bande principale de A diminue en même temps que le spectre du carbinol apparaît (courbe 2). Quand on passe de la solution alcoolique à la solution aqueuse neutre (courbe 3) l'équilibre est fortement déplacé en faveur de B. L'addition d'acide acétique à cette solution aqueuse diminue de façon notable la proportion de B en même temps qu'augmente celle de A (courbe 4). Dans CO_2Na , à 100/0 (courbe 5), B se trouve à l'état sensiblement pur alors que dans la soude à 50/0 c'est surtout le sel du carbinol qui est présent.

La dibromocrésolsulfonephthaléine possède, en solution neutre le spectre de la forme A (alcool, eau), dans CO_2Na , et dans $HONa$ à 50/0 celui de B et enfin dans le benzène elle se trouve sous la forme lactone.

La dibromothymolsulfonephthaléine en milieu neutre prend la forme A, en solution acide elle se trouve à l'état de mélange sous les deux formes A et B' et dans les alcalis sous la forme B.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.

L'étude des solutions qui, d'après leurs spectres, contiennent un mélange de plusieurs formes, dont les proportions respectives varient de façon très notables selon la concentration, permet d'établir que, pour tous les cas étudiés :

1° Lorsqu'un mélange des formes A et B, existe dans une solution, l'équilibre, se déplace en faveur de B à mesure que la dilution augmente. Il en est, par exemple, ainsi pour les solutions alcooliques neutres et acétiques de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine, pour les solutions aqueuses et acétiques de tétrabromophénolsulfonephtaléine. Sur la figure 7 sont tracées les courbes des solutions alcoolique

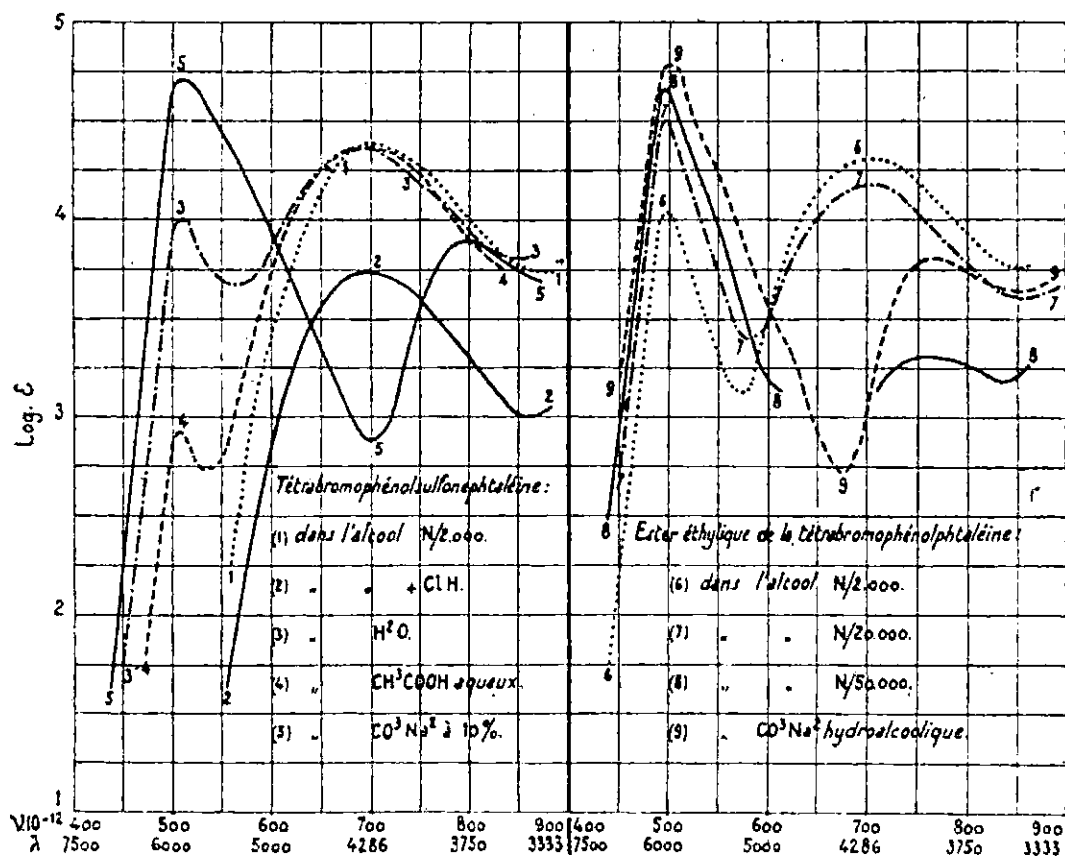


Fig. 7

d'ester de la tétrabromophénolphtaléine à diverses concentrations (courbes 6, 7 et 8), et à titre de comparaison celle du sel de sodium de ce même composé qui possède la forme B à l'état pur (9). La figure 8 contient les courbes d'absorption des solutions aqueuses de la tétrabromophénolsulfonephtaléine à différentes dilutions (courbes 1, 2, 3) et celle de la forme B pure (4). Il est à remarquer que le déplacement de l'équilibre suivant la dilution est moins important que dans le premier cas; à la dilution N/50.000 (3) la forme A existe encore en proportions très notables dans le mélange, alors que, à la même dilution le spectre de cette forme ne peut être décelé dans les solutions de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine.

2° Si les solutions étudiées sont formées d'un mélange dans lequel les formes A et B', sont présentes, l'étude de leurs spectres montre que l'équilibre se déplace toujours en faveur de B' à mesure que la dilution diminue. C'est en particulier ce que l'on observe pour les solutions aqueuses et alcooliques (neutres ou acétiques) de phénolsulfonephtaléine, pour les solutions alcooliques neutres ou acétiques d'orthocrésolsulfonephtaléine, de thymolsulfonephtaléine ainsi que pour les solutions alcooliques acides (CH₃.COOH et ClH) de dibromothymolsulfonephtaléine. On trouvera, tracées sur la figure 8, à titre d'exemple les courbes de la thymolsulfonephtaléine dans ClH chlorhydrique à diverses concentrations (courbes 1, 2, 3) et celle de la forme B' pratiquement pure (4). On voit que, à la concentration de N/2.000 les solutions contiennent une assez forte proportion

de B', alors que le spectre des solutions N/50.000 correspond à celui de A sensiblement pur.

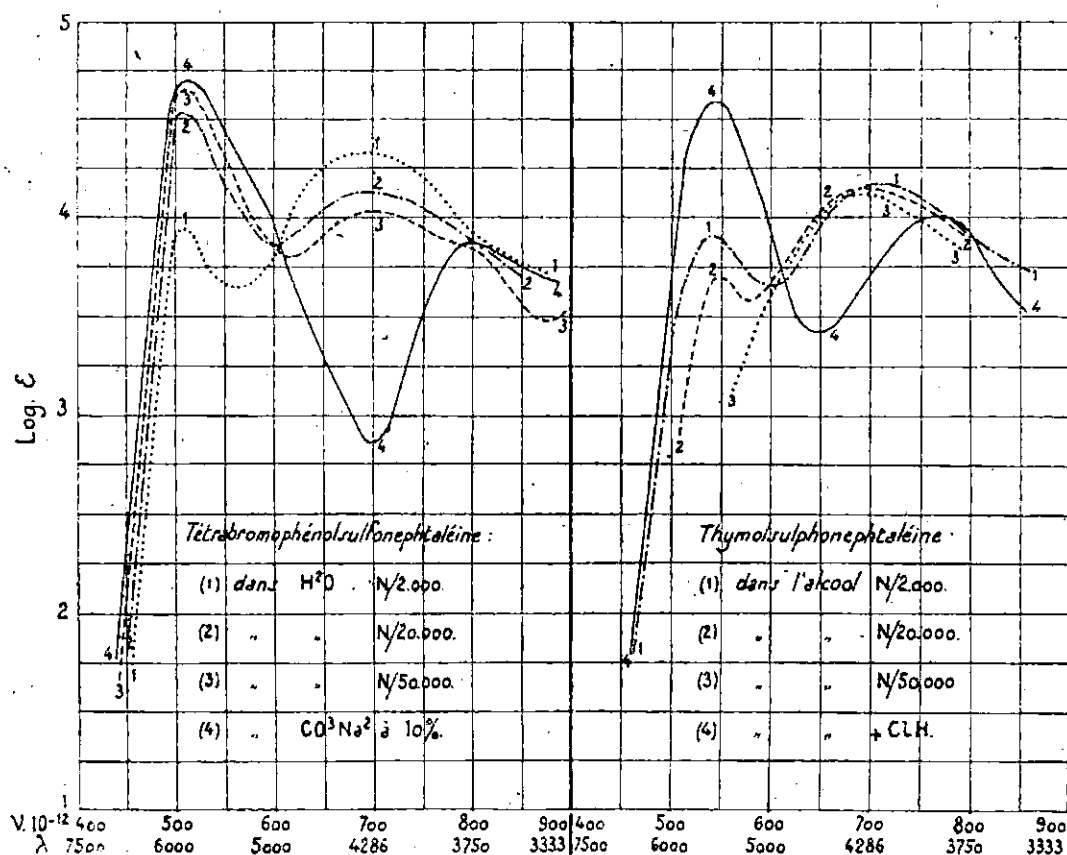


Fig. 8

Par ailleurs sur les tableaux I et II on pourra suivre, qualitativement, la variation de l'équilibre entre les formes présentes d'après l'analyse spectrale lorsque l'on change la concentration des solutions.

TABLEAU I.

	Sol. aqueuses		Solutions alcooliques						
	CO ₃ Na ₂	HONa	Neutre	CH ₃ .COOH	ClH	C ₂ H ₅	Dioxane	CHCl ₃	Ether
Benzaurine.....	B + C	déc.	A + B' + C	—	B' + C	A	A	A + B'	A
— tétrabromée.	B	B	B	—	C	insol.	A	A	A
Tétrabromophénol- phthaléine (ester).....	B	B	A + B	A + B	C	A	A	A	A

TABLEAU II.

	Solutions aqueuses				Solutions alcooliques			
	Neutre	CH ₃ .COOH	CO ₂ Na ₂	HONa	Neutre	CH ₃ .COOH	ClH	C ₂ H ₅
Phénolsulfonephthaléine	A	A + B'	B	B	A + B'	A + B'	B'	insol.
— tétrabromée.....	A + B	A + B	B	B + C	A	A	B' + C	L
Crésolsulfonephthaléine	A	insol.	B	B	A + B'	A + B'	B'	L
— dibromée.....	A	A	B	B	A	A	insol.	L
Thymolsulfonephthaléine	insol.	insol.	B	B	A + B'	A + B'	B'	L
— dibromée.....	A	—	B	B	A	A	A	L

Conclusions.

Les tableaux I et II dans lesquels se trouvent indiquées les formes dont la présence a été nettement établie dans les conditions de solvants et de concentration données permettent de suivre qualitativement le déplacement de l'équilibre entre les desmotropes étudiés soit quand on change de solvant, soit quand on introduit des éléments ou des radicaux sur la benzaurine, la phthaléine et la phénolsulfonephthaléine.

Le passage des corps de la série de la benzaurine à ceux de la série de la phénol-phthaléine par introduction d'un groupe carboxyle en ortho vis-à-vis du carbone central, est accompagné dans le cas des dérivés tétrabromé, en solution alcoolique, d'un déplacement de l'équilibre en faveur de A.

L'introduction d'une fonction SO_3H sur la benzaurine (ce qui donne la phénol-sulfonephthaléine) a pour conséquence de rendre la molécule plus stable en présence d'eau ou d'alcool et par suite de diminuer considérablement les proportions de carbinol dans les solutions neutres ou acides. Ce phénomène est observé non seulement dans le cas de la phénolsulfonephthaléine mais encore dans celui de ses dérivés alcoylés.

La présence de brome provoque, dans les solutions neutres ou légèrement acides, un déplacement important de l'équilibre en faveur de B dans le cas de la tétrabromobenzaurine et de la tétrabromophénolsulfonephthaléine et en faveur de A pour les autres dérivés de la phénolsulfonephthaléine. La présence de brome a de plus pour effet de faciliter la transformation de ces composés en carbinols en milieu acide.

L'influence des alcoyles se traduit par un léger déplacement de l'équilibre en faveur de A.

En ce qui concerne l'influence des solvants, on constate que la forme A existe surtout en milieu neutre ou légèrement acide, B' dans les solutions alcooliques neutres ou acide (CH_3COOH , ClH); enfin B apparaît parfois en solution neutre ou légèrement acide, mais elle existe le plus souvent en présence d'alcalis.

Je veux remercier très vivement M^{me} Grumez et M. Martinoff de leur affectueux dévouement. C'est grâce à eux que ces recherches ont pu être effectuées.

N° 42. — Note de laboratoire sur le dosage de l'azote total des farines; par la méthode de Kjeldahl; par Jean CUEILLERON (20.1.43).

L'attaque d'une prise d'essai de farine par la méthode de Kjeldahl demande 5 à 6 heures d'ébullition. Pour diminuer la durée de ce traitement on a déjà proposé l'emploi d'une foule de catalyseurs tant oxydants que réducteurs.

Dans le cas du dosage de l'azote total des farines, nous avons obtenu avec des durées d'ébullition réduites de bons résultats grâce au processus suivant :

On mélange dans un matras une prise d'essai de 0,5 g de farine avec 0,4 g de sulfate de potasse et 0,08 g de sulfate de cuivre, ces deux corps étant à l'état de poudres finement broyées. On verse alors très lentement dans le matras 4 à 5 cm³ d'un mélange préparé juste au moment de l'emploi et contenant : acide sulfurique à 66° Bé 3,5 cm³, eau oxygénée à 110 volumes 5 cm³. Il se produit alors une très violente attaque soit spontanément si le liquide introduit est encore assez chaud, soit après un très léger chauffage s'il avait eu le temps de se refroidir. Après addition du restant d'acide et d'eau oxygénée, le matras contient un liquide parfaitement limpide coloré en bleu vert par le sulfate de cuivre. On fait bouillir quelques minutes en tenant le matras à la main avant de soumettre à une ébullition prolongée.

Au cours de l'ébullition, le liquide d'abord limpide devient noir puis reprend son aspect initial. L'attaque est alors terminée, elle a duré 45 minutes environ.

De plus, lors de la neutralisation par la soude de la liqueur résultant de cette attaque, le sulfate de cuivre sert d'indicateur : la quantité de soude ajoutée est suffisante lorsque le liquide vire du bleu vert au brun noir par précipitation d'oxyde de cuivre (1).

Avec la farine sur laquelle ont été faits ces essais nous avons obtenu, par la méthode de Kjeldahl, 1,71 0/0 d'azote total, par le procédé donné ci-dessus 1,71 0/0.

(1) ROOP, *Chemist Analyst.*, 1918, 26, 8.

ERRATA

MM. E. MENTZER, BUU-HOI et P. CAGNIANT. Mémoire n° 100.
Synthèse de nouveaux dérivés du groupe des amines α-trisubstituées. Dérivés α,α-di-
substitués de la β-phényléthylamine. (Bull. Soc. Chim., 1942, 9, 813-818).

Page 814, 3^e ligne, au lieu de : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-NH-CH}_2$

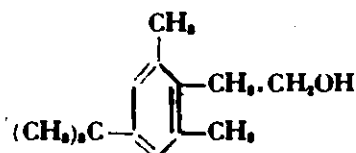


Lire :

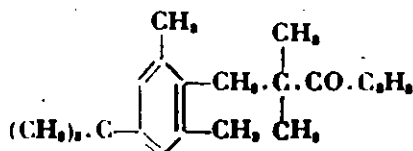


MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT. Mémoire n° 111. *Clivage et migrations*
des radicaux tertibutyle au cours des réactions chimiques. II. Du 1-3-diméthyl-5-
tertibutylbenzène et de ses dérivés. (Bull. Soc. Chim., 1942, 9, 889-892).

Page 890, formule XI rectifiée :



Page 890, formule XII rectifiée :



SYNTHÈSE DES MOLÉCULES A PROPRIÉTÉS LUBRIFIANTES

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France, le 13 Novembre 1942

par M. PIGANOL

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure.

La pénurie actuelle en lubrifiants a favorisé l'essor de leurs synthèses. Les théories modernes du graissage précisant le mécanisme de la lubrification onctueuse et visqueuse, ont permis de définir certaines conditions auxquelles doit satisfaire la structure moléculaire, pour présenter des qualités variées, telles que la résistance à la pression, l'adhérence, etc.

Ces principes ont expliqué certaines pratiques empiriques et permis d'orienter les synthèses dans des voies nouvelles. Ainsi les adjuvants des lubrifiants, composés dissymétriques à caractère polaire parfois très marqué améliorent leur action, même s'ils sont employés à des doses très faibles.

On peut prévoir que ces recherches laisseront des traces durables et heureuses même après le retour à des circonstances normales.

Lubrification.

Le coefficient de frottement de deux surfaces idéalement polies frottant l'une contre l'autre n'est pas nul; il existe un champ de forces superficiel qui s'oppose au déplacement relatif des surfaces du contact et peut même tendre, dans certains cas, à les ressouder l'une à l'autre (calibres suédois Johannsen); il est nécessaire pour réduire le coefficient de frottement, de supprimer ou diminuer ce champ de forces superficiel, soit en écartant les surfaces en interposant entre elles un film d'huile — c'est le graissage « parfait » ou hydrodynamique — soit en modifiant les surfaces elles-mêmes en les revêtant d'une épilame, solidement adsorbée, de laquelle devra émaner un champ de force sensiblement plus faible — c'est le graissage « imparfait » ou « onctueux ». — Dans le cas de surfaces moins polies, le rôle du lubrifiant est en outre, en remplissant les trous et en tendant une épilame de sommet en sommet, de former une surface moins accidentée.

Il nous faut donc étudier la viscosité des molécules et ses rapports avec leur structure et, d'autre part, l'onctuosité que nous déterminerons provisoirement comme l'aptitude de certaines molécules à se fixer sur certaines surfaces métalliques en constituant des épilames à faible champ moléculaire.

I. — LE GRAISSAGE PARFAIT.

Les surfaces frottantes, recouvertes ou non d'une épilame fortement fixée par adsorption, sont séparées par un film d'huile, dont les propriétés sont calculables au moyen des équations des régimes laminaires ou tranquilles de l'hydrodynamique. Le régime parfait s'installe donc quand la vitesse n'est pas trop faible, pour que la charge puisse être équilibrée par les forces de pression qui prennent naissance dans le fluide en mouvement, ni trop fort, pour éviter le régime tourbillonnaire ou « turbulent ». Ce dernier ne peut plus se caractériser par un seul paramètre, la viscosité, et entraîne un relèvement notable des forces de frottement.

Reynolds a donné le premier une théorie mathématique du graissage parfait, qui fut développée par la suite par Sommerfeld, Michell, etc... En particulier, on retrouve les faits expérimentaux suivants :

1° La vitesse critique, qui sépare le régime tranquille du régime turbulent, est proportionnelle à la viscosité, qui nous apparaît ainsi comme un facteur de stabilité du graissage parfait. C'est elle aussi qui évite la propagation rapide des accidents ou des perturbations locales, et qui permet ainsi aux épilames de subsister plus facilement;

2° La résistance de frottement croît avec la viscosité, en général proportionnellement. Le choix du lubrifiant consiste donc d'abord à choisir une viscosité trop élevée pour éviter les déperditions d'énergie, ni trop faible pour assurer

Viscosité et constitution chimique.

Des difficultés nombreuses se présentent quand on veut établir des relations entre la viscosité des liquides et leur constitution chimique. Il ne suffit pas de comparer, en effet, des viscosités à une même température, mais il faut comparer l'ensemble des courbes : viscosité-température.

Dans la plupart des cas on peut représenter les courbes viscosité-température par une relation de la formule $U \times W = C$. Les variables U et W étant reliées aux variables V (viscosité) et T (température absolue) par l'équation $\log V - a = U$ et $Tb = W$, a et b étant des constantes pour un corps donné.

La comparaison des courbes de viscosité se fera en considérant d'abord les valeurs de C (1).

Nous voyons dans le tableau suivant (I) que ces valeurs sont sensiblement voisines pour 3 substances chimiques aussi différentes qu'un carbure saturé, un glycol, un carbure anthracénique.

TABLEAU I.

	c	a	b
Octane-n	463,5	3,850	211,8
Butane-diols	472,7	8,6340	162
Dihydro-diisooamylanthracène	449,5	2,8225	0

Les propriétés chimiques peuvent ainsi n'avoir qu'une influence très limitée sur la viscosité.

Ceci peut s'expliquer en considérant que seuls certains chocs entre des molécules dites activées déterminent le comportement chimique de ces dernières, tandis qu'il est vraisemblable que tous les chocs interviennent dans la viscosité d'un liquide; par contre, certaines propriétés telles que la polarisation des molécules interviennent de premier chef dans la valeur de C . Le tableau II montre que les diols à nombre impair d'atomes de carbone présentent une valeur plus forte de la constante C que le diol précédent et que le diol suivant.

TABLEAU II.

	c
Glycol	433,2
Propane-diols	561,8
Butane-diols	472,7
Pentane-diols	795,1
Hexane-diols	693,5
Décane-diols	482,4

Hugel interprète ces faits en remarquant que la tendance à polarités alternées des atomes de carbone est contrariée chez les glycols à nombre pair d'atomes, tandis que les glycols à nombre impair d'atomes de carbone, les 2 oxyhydroyles terminaux sont susceptibles de se polariser négativement (1).

Il en résulte une différence de comportement profonde au point de vue de l'association au sein des liquides. Il faut reconnaître que ces études ne sont qu'à leur début et c'est à l'expérience que nous allons demander des indications utiles sur la nature des molécules lubrifiantes.

Les premières expériences ont porté sur les huiles extraites des pétroles. Certaines huiles (Pennsylvanie) sont désignées souvent du terme : huiles paraffiniques; l'analyse élémentaire moyenne montre que leurs formules les rattachent au groupe C_nH_{2n-4} pour n compris entre 16 et 25; quand n est supérieur à 25, on passe progressivement de la formule C_nH_{2n-6} à C_nH_{2n-10} (huile de Mecca); de même, les huiles lourdes du Texas présentent une formule moyenne de l'ordre C_nH_{2n-12} à C_nH_{2n-20} .

Ces résultats globaux ne permettent pas de déterminer la nature aliphatique, cyclanique, naphlénique ou aromatique des huiles.

L'intérêt considérable des méthodes d'extraction par solvants joint aux méthodes chimiques d'analyse a été de permettre de préciser les points suivants :

Les composés aliphatiques présentent une viscosité faible, mais décroissant lentement quand la température s'élève; leur point de congélation est assez élevé, ce qui rend ces huiles médiocres pour le graissage aux basses températures ou à la mise en route des moteurs.

Les composés aromatiques mono- ou polynucléaires présentent une viscosité forte à basse température, mais décroissant rapidement quand celle-ci s'élève. Ce sont donc des lubrifiants médiocres à froid (gommage) et à chaud, puisque leur viscosité est alors très faible pour équilibrer les pressions qui tendent à chasser le film d'huile. Nous verrons que ces corps présentent, malgré tout, des propriétés lubrifiantes intéressantes à cause de la parfois remarquable des étiames

qu'ils forment. On ne cherchera donc pas à les éliminer complètement des huiles de graissage, mais on s'attache à n'en conserver qu'une faible fraction.

Les corps réellement intéressants pour la lubrification sont les composés aliphatiques à chaînes ramifiées et surtout les composés naphéniques à chaînes latérales nombreuses et surtout assez longues; ces derniers peuvent se préparer à partir des hydrocarbures aromatiques par hydrogénation poussée qui sature certains cycles et en ouvre certains autres en les transformant en chaînes latérales saturées (2)

Ces résultats se retrouvent dans le tableau III où sont portés les viscosités et indices de viscosités de divers hydrocarbures synthétiques purs.

TABLEAU III.

Hydrocarbures synthétiques de haut poids moléculaire.

	Type	P.M.	Viscosité à 100° F centi- stokes	V.I.	d_4^{20}
dihydrodiéthylanthracène $C_{14}H_{18} \begin{smallmatrix} < C_2H_5 \\ > C_2H_5 \end{smallmatrix}$	polycyclique aromatique	236	85,7	— 390	1,014
dihydrodioctylanthracène	d° à chaînes latérales longues	404	293	— 9	0,948
phénylbenzylheptadécane $C_6H_5-CH_2-CH(CH_2)_6-CH_2-$ $\begin{smallmatrix} \\ CH_2 \\ \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$		406	34,5	+ 85	0,917
dicyclohexylhexadécane $\begin{smallmatrix} C_6H_{11} \\ C_6H_{11} \end{smallmatrix} > CH-(CH_2)_6-CH_2$		890	32,9	+ 98	0,879
n-butylhentriacontane ... $CH_3(CH_2)_{16}-CH-(CH_2)_{16}-CH_3$ $\begin{smallmatrix} \\ (CH_2)_4 \\ \\ CH_3 \end{smallmatrix}$		492	25,2	+ 151	0,824

L'indice de viscosité mérite une définition spéciale; la seule méthode rationnelle de définir un liquide au point de vue de sa viscosité serait de donner les coefficients a , b , c des formules citées plus haut ou les coefficients de tout autre formule empirique judicieusement choisie.

En pratique, on utilise fréquemment le Viscosity Index des Américains (V. I.), dont il nous paraît utile de donner la définition.

Supposons que l'huile considérée ait une viscosité de U Saybolt sec. à 100° F. et V Saybolt sec. à 210° F.; soit une huile de Pensylvanie de viscosité H à 100° et V à 210°, et une huile du Gulfcoast de viscosité L à 100° et V à 210°; l'indice de viscosité est défini par la formule :

$$V.I. = \frac{\frac{L}{V} - \frac{U}{V}}{\frac{L}{H} - \frac{U}{H}} \times 100 = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

Cet indice est donc égal à 100 pour une huile de Pensylvanie, qui est très satisfaisante au point de vue tenue à l'échauffement, et une valeur 0 à une huile du Gulfcoast, qui compte parmi les plus mauvaises à cet égard. Pour compliquée qu'en soit la définition, l'indice de viscosité est d'un emploi commode. Retenons seulement pour le but que nous poursuivons qu'une huile est d'autant meilleure que son indice est plus élevé (il peut être supérieur à 100) et d'autant plus mauvaise que son indice est plus faible (il peut être négatif).

Synthèse de composés visqueux.

En théorie, n'importe quel milieu visqueux peut servir de lubrifiant. La viscosité est, en effet, le seul paramètre qui définit le film d'huile dans les conditions d'emploi déterminées.

En fait, il faudra tenir compte en outre de la stabilité du lubrifiant, de son inertie chimique, de sa résistance aux agents chimiques: chaleur, froid, de son action corrosive sur les surfaces qu'il est chargé de protéger.

Ainsi, dans certains cas spéciaux de graissage, on employait des mélanges de glycérine (91 0/0), d'eau (7 0/0) et d'oléate de sodium (2 0/0); un tel liquide abaisse le coefficient de frottement acier sur acier à la valeur de 0,1017.

Actuellement on peut espérer utiliser, dans certains cas, le lactate de sodium

(glycérine de guerre, per-glycérine) que l'on emploie en solution concentrée à 80 0/0, on lui ajoute naturellement des traces de composés onctueux ainsi que des mélasses, des mucilages, etc..., on a même proposé l'emploi de lessive concentrée de soude dans certains cas désespérés (voir au tableau IV les résultats numériques le plus souvent utilisés) (3).

TABLEAU IV.

Viscosité de la perglycérine (solution aqueuse) (degré Engler)

Température	Taux 0/0			
	50	60	70	80
100°	1,020	1,123	1,386	2,492
80°	1,079	1,277	1,728	3,790
60°	1,281	1,594	2,800	18,910
40°	1,733	2,510	7,720	74,600
20°	2,630	8,010	43,780	959,780

Mais, à part ces quelques milieux visqueux, il semble que c'est seulement aux hydrocarbures de synthèse que nous pourrions demander de subvenir à nos besoins en lubrifiants. Nous verrons cependant que certains lubrifiants colloïdaux ou en émulsion aqueuse peuvent nous rendre également de grands services.

Synthèse des hydrocarbures lubrifiants.

Le problème est de réaliser par synthèse des carbures à haut poids moléculaire, autant que possible naphthéniques, à chaînes latérales longues ou aliphatiques ramifiés.

Nous serons amenés à étudier des conditions de polymérisation relativement douces qui permettront d'allonger les chaînes régulièrement et non de les ramifier en donnant de petites molécules.

Quelles sont les sources possibles de matières premières? L'éthylène, sous-produit des industries de cracking se polymérise facilement et a été bien étudié sous ce rapport (4-5); mais on dispose également d'oléfines supérieures, les plus légères étant fournies également par les gaz de cracking, les plus lourdes se trouvant dans certaines fractions (200° à 300°) des hydrocarbures de synthèse préparés par le procédé Fischer-Tropsch (hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de catalyseurs variés à base de nickel et de cobalt. Ces fractions lourdes de l'essence Fischer dénommées « kogasine » sont assez riches en oléfines supérieures pour être transformées en bonne huile par polymérisation (6).

D'autre part, nous disposons d'hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite fournis par le traitement d'huile minérale, naturelle ou artificielle ainsi que des composés aromatiques provenant le plus souvent de la distillation de la houille.

D'ailleurs les paraffines lourdes se craquent en phase vapeur en donnant des oléfines plus légères.

Les méthodes de synthèse.

Action de la chaleur et de la pression, actions des effluves électriques, action de catalyseurs variés, permettent de transformer les oléfines, seules ou mélangées à des carbures aromatiques en molécules lourdes lubrifiantes, ainsi que de condenser des dérivés halogénés saturés avec des composés aromatiques. On peut aussi polymériser directement des dérivés halogénés par cracking déshalogénant.

1. — Polymérisation des oléfines.

A. L'action combinée de la chaleur et de la pression permet de préparer les lubrifiants sans offrir des possibilités variées (7). On opère vers 200 atmosphères à des températures variant entre 650 et 750°. La durée de réaction T influe beaucoup sur la nature du produit obtenu : on a proposé des formules empiriques pour la relier à la température du type (8) :

$$\log T = Kt \times (750^\circ - t.)$$

en fait, ces méthodes sont abandonnées.

B. *Action de l'effluve.* — Berthelot fut le premier à signaler que des corps saturés ou non se polymérisaient sous l'action de la décharge électrique.

Il semble qu'il se forme des radicaux libres par départ d'ions H^+ , radicaux qui se regroupent en molécules plus lourdes. Ce procédé a été préconisé par de Hempel pour la préparation d'huiles de graissage (9). La matière première soumise

à ce traitement était constituée surtout d'huiles végétales ou animales, mais ce procédé est plus général et permet de préparer des huiles dites voltolisées à partir de graisses minérales aussi bien que de graisses végétales.

Les huiles voltolisées, dont l'indice de viscosité et la viscosité elle-même sont très bons, s'emploient en mélange à dose faible avec des huiles moins parfaites, paraffiniques, par exemple; il s'agit d'ailleurs de phénomènes colloïdaux sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir.

Indiquons quelques résultats :

La température est de l'ordre de 70°, la fréquence du courant d'environ 100, la tension de quelques milliers de volts, on opère en atmosphère d'azote ou d'hydrogène; on obtient ainsi des huiles d'une viscosité supérieure à 150° Engler à 100°.

C. Polymérisation catalytique des oléfines. — Celle-ci se réalise le plus souvent en présence d'acides sulfurique ou phosphorique sur gel de silice ou mieux, en présence d'halogénures variés d'aluminium, de zinc, de titane, de phosphore ou de bore (BF₃).

Au contact de chlorure d'aluminium, par exemple, l'éthylène sous pression se transforme à la température ordinaire en une huile dite « huile libre », avec formation intermédiaire d'un complexe d'halogénure minéral et d'hydrocarbure (10-11).

Ce dernier, appelé parfois « huile composée » peut être séparé de la partie minérale qu'il contient par un traitement à la vapeur d'eau; la proportion de ce complexe est à peu près constante au cours de la polymérisation.

Pour améliorer les huiles obtenues, on peut agir sur les conditions de la réaction, sur la nature du catalyseur, sur la nature des produits de départ :

1° Une élévation de température diminue la durée de vie du catalyseur et, augmentant le nombre des molécules actives, conduit à des produits plus légers et plus ramifiés;

2° Le catalyseur a été modifié avec succès par Howes qui lui adjoint de la poudre d'aluminium ou de zinc en opérant sous pression à la température ordinaire; Hall, Wiggins et Nash opèrent à température plus élevée, vers 250°, en présence de chlorure d'aluminium mélangé également (1/3 en poids) d'aluminium en poudre, il se forme vraisemblablement un composé organo-métallique vrai de l'aluminium décomposable vers 300° en oléfines légères; le tableau suivant extrait de la *Science du pétrole de l'Oxford University Press* résume les différents résultats précédents (12).

TABLEAU V.

Catalyseur	Température C°	Viscosité à 100° F en catokes	Indice de viscosité
Chlorure d'aluminium	15	112	— 30
Chlorure d'aluminium	150	200	— 230
Chlorure plus poudre d'aluminium	200	1.610	67
— — — — —	300	217	40
Fluorure de bore.....	basse température	133	45

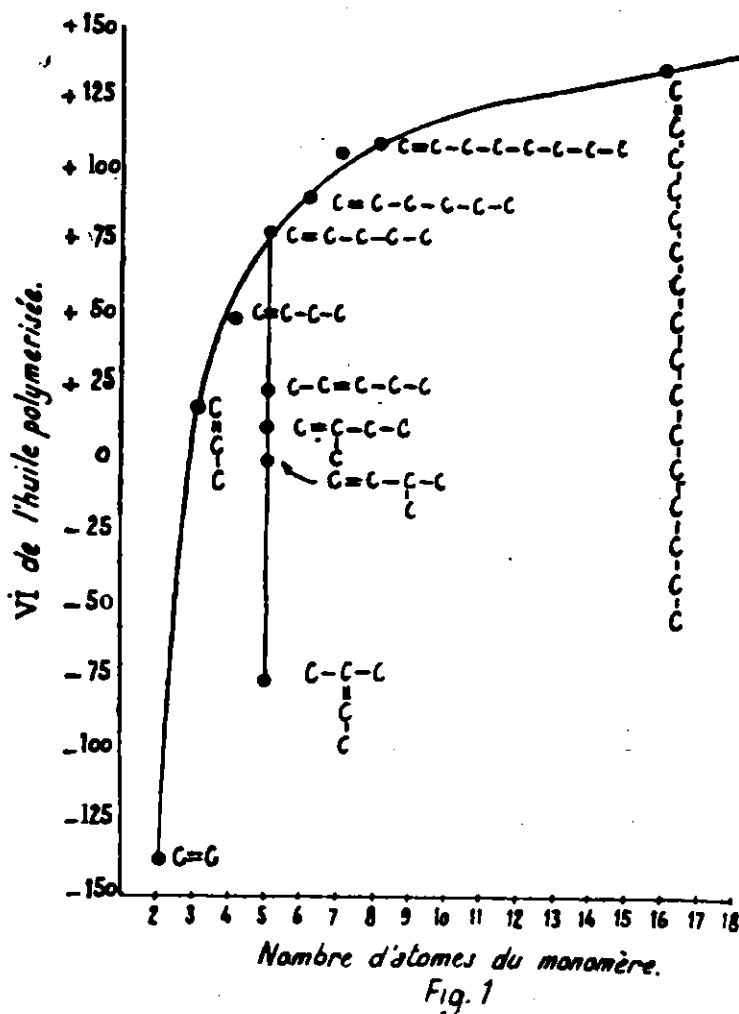
Mais le vrai problème est d'adoucir l'action du catalyseur; on a trouvé récemment qu'il suffisait de lui ajouter de faibles traces d'eau; en pratique on ajoute au chlorure d'aluminium la quantité d'eau qui serait théoriquement suffisante pour former l'alumine hydratée; on obtient alors des produits plus visqueux et à indice de brome beaucoup plus faible. On peut enfin opérer en deux temps: d'abord lentement, ce qui permet d'obtenir des chaînes longues, puis rapidement, pour terminer la polymérisation; ainsi on commence la polymérisation à 0°-30°, puis on élève la température à 50°-80°, si l'on désire les lubrifiants visqueux et à 100°-120° si l'on désire des huiles plus fluides.

TABLEAU VI.

Fraction %	Oléfine %	Huile polymérisée	
		Viscosité à 100° F en cstokes	Indice de viscosité
0-100	39	67	5
100-150	27	65	35
150-200	18	51	75
200-250	11	21	100

En fin les travaux de Sullivan (13) et de ses collaborateurs Thomas et Carmody (14) ont montré que les oléfines à chaîne droite se polymérisent plus vite que l'éthylène lui-même en donnant des huiles lubrifiantes d'autant meilleures que la chaîne de départ est plus longue; les oléfines cycliques (cyclopentène) conduisent

huiles de médiocre tenue à la température; les oléfines ramifiées présentent des caractères terminaux. La figure suivante résume l'importance de la place de la double liaison sur les propriétés du produit final; d'autre part, le mélange complexe constitué par la kogasine Fischer conduit, par polymérisation, à des huiles très satisfaisantes dont les caractères se résument dans le tableau ci-dessus (la 2^e colonne donne le pourcentage de l'oléfine dans le mélange de départ).



II. — Condensation des oléfines avec les carbures benzéniques.

Les catalyseurs employés sont le fluorure de bore, le chlorure d'aluminium ainsi que les acides phosphorique ou sulfurique.

En fait, les huiles obtenues gardent un caractère aromatique prononcé et ont un très mauvais indice de viscosité; il faudrait les employer en mélange ou les hydrogéner; le meilleur procédé consisterait en un passage sous pression des oléfines gazeuses à travers le mélange des composés aromatiques tenant en suspension le catalyseur; ce procédé ne paraît pas être entré dans la pratique.

III. — La chloruration des paraffines qui se fait lentement à froid, plus rapidement à chaud en présence de catalyseurs conduit à un mélange de dérivés halogénés auxquels un traitement thermique ou catalytique (action de l'acide sulfurique (15) qui a l'avantage de donner une réaction très régulière vers 150°); du chlorure d'aluminium, etc... fait perdre l'halogène sous forme d'hydracide; il se produit en même temps des condensations variées. Une kogasine dichlorée ainsi traitée conduit à une huile ayant une viscosité de 100 centistokes à 100° et un V. I. de 105.

Cette méthode n'est pas entrée dans la pratique car les huiles obtenues sont très fortement insaturées et, par suite, peu stables; il faudrait les hydrogéner, elles seraient probablement alors remarquables, mais coûteuses.

IV. — Condensation des dérivés chlorés avec les composés aromatiques.

Elle se réalise en faisant agir un mélange de composés chlorés sur le carbure aromatique; on peut obtenir des huiles très visqueuses de faible indice de viscosité en partant de paraffine polychlorée à chaîne courte; au contraire, des paraffines

chlorés à chaînes longues peuvent conduire à la formation d'huiles moins visqueuses tenant bien à la température, cette méthode présente une grande souplesse et peut conduire à de bonnes huiles.

Les dérivés atomatiques utilisés sont en général les benzols ou toluols ou xylols bruts; les paraffines chlorées utilisées proviennent de la kogasine Fischer ou des fractions paraffiniques des pétroles; le tableau suivant résume les principaux caractères de huiles obtenues.

TABLEAU VII.

Nature du dérivé chloré utilisé	Viscosité à 100° F en cstokes	Indice de viscosité
Dichloro	65	10
Trichloro	140	— 35
Tétrachloro	1.300	— 100
Hexachloro	12.000	— 300

VI. — *Le paraflow.*

A ces produits de condensation des dérivés chlorés et aromatiques se rattache une série de corps intéressants connus en Amérique sous le nom de « paraflow »

Ce composé abaisse considérablement le point de congélation des huiles paraffiniques quand il leur est adjoint en faible proportion, il s'agit vraisemblablement d'un phénomène d'adsorption du paraflow sur les cristaux de paraffine qui se forment à basse température; ils deviennent inaptes à grossir et n'entraînent plus dans leur précipitation les molécules non aliphatiques; c'est en somme un empoisonnement des germes cristallins.

Bref, à dose très faible (0,1 à 5 0/0) ce composé permet l'emploi d'huiles paraffiniques sans inconvénients sérieux; on peut ainsi éviter le déparaffinage des huiles, et par suite, des frais élevés, une diminution de l'indice de viscosité, un accroissement de la volatilité, une moindre résistance à l'oxydation.

Parmi les corps nouveaux proposés pour ce but, signalons des polymères de composés obtenus par condensation d'arylalcoylcétones et de dérivés di-halogénés à courte chaîne, ou des acides naphéniques que l'on traite d'abord par le chlorure de phosphore ou le chlorure de sulfuryle et que l'on polymérise ultérieurement par le chlorure d'aluminium (16); telles sont les méthodes rapidement esquissées de la synthèse d'hydrocarbures lourds lubrifiants.

Synthèse de particules colloïdales lourdes.

Il est possible, d'autre part, de préparer des polymères à haut poids moléculaire susceptibles de donner des solutions colloïdales: on partira du butadiène, du styrène, de l'isobutylène et l'on atteindra un degré de polymérisation supérieur à 1.000 en opérant à très basse température (vers — 30° à — 80°) en présence de fluorure de bore.

Ces colloïdes, ajoutés en faible dose aux lubrifiants usuels, améliorent considérablement la viscosité et surtout l'indice de viscosité des lubrifiants usuels, comme le montre le tableau suivant; il semble que les propriétés des huiles voltolisées soient dues en partie à la présence de micelles de grosse taille.

En pratique, on effectue la polymérisation, puis on précipite par des solvants choisis les fractions de poids moléculaire supérieur à 5.000, à partir de l'isobutylène on prépare des molécules d'un poids moyen de 40.000 (17); à partir de certaines huiles végétales on peut également préparer de pareilles micelles colloïdales.

Enfin, on peut utiliser à la fois des propriétés colloïdales et les propriétés onctueuses de certains composés, par exemple: en polymérisant des huiles végétales ou animales ou minérales non saturées en présence de traces de soufre, de sélénium ou de tellure; les résultats obtenus dans ce domaine sont remarquables et continueront à être utilisés après le retour aux conditions normales.

Aux solutions colloïdales se rattachent les émulsions d'huiles dans l'eau. Le problème de la stabilisation de ces émulsions est pratiquement résolu, et M. Brillie a montré qu'il est possible dans de nombreux cas, de réaliser ainsi une économie de 60 à 75 0/0 d'huile.

On peut enfin ajouter aux huiles ou aux émulsions des colloïdes minéraux (graphite, argile, colloïdal); dans le cas du graphite, il se produit surtout une transformation des surfaces métalliques formant des surfaces grapholides à faible champ superficiel; dans le cas des argiles il s'agit le plus souvent d'un pis aller qui aboutit très vite à la détérioration des machines.

II. — LE GRAISSAGE IMPARFAIT OU ONCTUEUX.

Certains composés jouissent de la propriété de former des épilames adsorbées à la surface des métaux, épilames desquelles rayonne un champ moléculaire faible.

Ces composés doivent être di-symétriques, présenter un groupe polaire à une extrémité de la molécule, et un groupe neutre à l'autre.

Le groupe polaire sera fortement adsorbé à la surface métallique; du groupe neutre dépendra l'atténuation du champ de force superficiel de la nouvelle surface ainsi formée.

Il est malheureusement difficile de préciser davantage les causes des qualités de l'épilame. Il est évident que la molécule doit être longue pour former un écran monomoléculaire assez épais, que les pôles attractifs soient assez forts; les différents groupes chimiques se rangent à peu près dans l'ordre suivant : groupes acides et sulfurés — doubles liaisons — oxyhydre alcoolique — groupement ester.

De plus, il peut arriver que l'épilame soit composée de plusieurs épaisseurs de molécules, sans que l'on puisse établir de relation nette entre le nombre d'assises moléculaires et la structure chimique du composé étudié.

Enfin, la stabilité de l'épilame dépend aussi de facteurs géométriques : M. Woog (18) a mis ainsi en évidence le rôle du volume moléculaire et de l'homogénéité du produit. Le « coïncement » des molécules est d'autant meilleur que le volume moléculaire moyen est plus grand et que la molécule repose par plus de points sur la surface à protéger. Enfin, l'hétérogénéité du lubrifiant se montre défavorable à une bonne tenue des épilames, qu'il faut souhaiter aussi homogènes que possible.

En résumé, il faut arriver à construire une assise quasi cristalline figée et solidement fixée à la surface du métal.

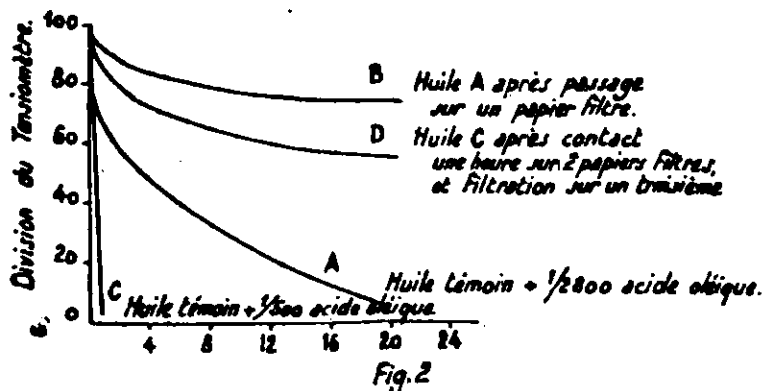
Pour accroître l'onctuosité d'une huile, il suffit donc de faibles traces de composés onctueux, ceux-ci devant former seulement une ou au plus quelques assises moléculaires sur les surfaces frottantes.

C'était une pratique usuelle d'ajouter aux huiles de graissage des traces (1 0/0) d'huile de ricin stabilisée par la triéthanolamine ou de faibles quantités de stéarate d'aluminium ou de palmytate de plomb. L'intérêt des huiles Co. pounts (Castrol, par exemple) était précisément de posséder ces constituants onctueux.

Bref, le champ moléculaire superficiel est sensiblement atténué par l'écran des épilames adsorbées; il en résulte une diminution notable du coefficient de frottement, toutes les fois que le film d'huile séparant les surfaces s'amincit (au départ ou aux fortes pressions, dans certains mouvements alternatifs), l'onctuosité intervient souvent seule.

Les méthodes qui permettent de vérifier l'existence de ces épilames sont nombreuses : nous nous limiterons à rappeler celle de M. Trillat (19) et celle de M. Marcelin (20) (voir aussi le magistral ouvrage de M. Woog, déjà cité).

M. J. J. Trillat mesure la tension superficielle d'une intersurface eau-huile et suit la variation de cette grandeur en fonction du temps; s'il existe dans l'huile des composés polaires adsorbables, ceux-ci se rassembleront petit à petit à l'intersurface et la tension superficielle décroîtra lentement; si l'on fait passer l'huile étudiée sur papier filtre ou sur des billes métalliques, une fraction plus ou moins grande des composés polaires peut s'éliminer par adsorption; la nouvelle courbe obtenue au tensiomètre enregistreur sera au-dessus de la précédente; cette méthode met en évidence l'importance du choix judicieux du traitement à faire subir aux huiles pour ne pas supprimer leur onctuosité (fig. 2).



M. Marcelin enregistre directement le couple de frottement en fonction de la vitesse; sur un de ces frictiogrammes, nous observons (fig. 3) d'une part une sinusoïde à pas variable, le pas étant inversement proportionnel à la vitesse (la feuille

se déplace d'un mouvement uniforme; la sinusolde est dessinée par un stylet mû par une came montée sur l'arbre en rotation) et d'autre part une courbe dont l'ordonnée est proportionnelle au couple de frottement; on remarque sur cette courbe trois parties distinctes: au départ, une série de dentelures correspondant à des valeurs assez fortes du coefficient de frottement; c'est le régime onctueux, les diverses ordonnées correspondant vraisemblablement aux divers ordres d'assises moléculaires. La partie centrale de la courbe présente au contraire un coefficient de frottement à peu près proportionnel à la vitesse; c'est la caractéristique du graissage hydrodynamique.

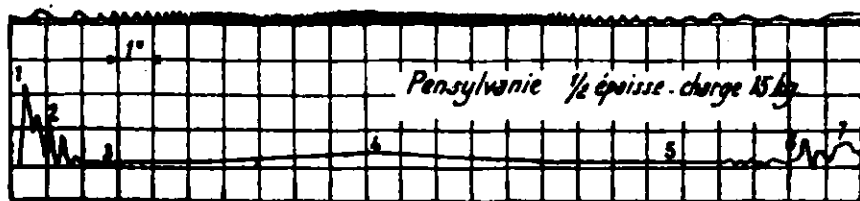


Fig. 3

Enfin, nous observons aux faibles vitesses un coefficient de frottement à peu près indépendant de la vitesse et très faible, dont l'interprétation est plus discutable; pour M. Marcelin, il s'agit là d'une couche lubrifiante d'épaisseur minimum dont il en explique la stabilité par analogie avec ce qui se passe dans les bulles de savon ou à la surface d'un bouillon sur lequel flottent des yeux de matière grasse; dans ce dernier cas, la surface tout entière est recouverte d'une couche mono-moléculaire d'huile; l'excès d'huile se groupe en yeux d'épaisseur constante, indépendante de la quantité d'huile en excès.

Il reste à expliquer comment un composé polaire peut former des épilames d'une, deux..., quelques assises moléculaires et sans transition une épilame dite d'épaisseur minimum beaucoup plus épaisse (environ 30 μ).

Quoi qu'il en soit, pour ce qui nous occupe, il nous suffit de savoir que certains composés fortement dissymétriques forment des épilames solides; le problème est de réaliser la synthèse de tels composés.

On peut préparer des acides gras qui se comportent comme la partie végétale ou animale des huiles Compounts, par synthèse en oxydant des paraffines par l'oxygène en présence de catalyseurs à base de manganèse ou de cobalt. Une telle méthode conduit en général à des oxy-acides qui forment des épilames très résistants à la pression; on peut également utiliser les alcools gras supérieurs, fraction de queue des produits d'hydrogénation de l'oxyde de carbone (préparation d'alcool méthylique ou d'essence synthol); on a proposé l'utilisation d'esters synthétiques (acides à plus de 6 atomes de carbone; alcools à moins de 5 atomes de carbone). Mais la solution la meilleure utilise les dérivés sulfurés, tels les tri-thiophosphates et les tri-thiocarbonates d'alcoyles ainsi que de nombreux composés hétérocycliques sulfurés. En général, on polymérise certains composés en présence de soufre à température assez élevée; on prépare ainsi des dérivés hétérocycliques sulfurés possédant en outre des groupes nitrés, carboxylés ou hydroxylés; il se développe dans ce domaine une véritable science et ici encore les résultats acquis conserveront tout leur intérêt dans l'avenir.

Modification des surfaces.

L'affinité du soufre pour les métaux a été mise à profit bien avant que l'on ait compris sa véritable nature; quand un palier commençait à chauffer on ajoutait du soufre à l'huile et l'on attribuait à un polissage léger l'amélioration du graissage. En réalité, il se produisait une sulfuration superficielle formant ainsi une épilame à champ moléculaire plus faible et par suite un peu onctueuse; la carburation des métaux présente des avantages analogues; la fonte est le dérivé du fer qui présente le meilleur coefficient de frottement.

Le champ des études à entreprendre est très vaste dans ce domaine et l'appareil de M. Marcelin est appelé à rendre des services considérables.

Nous avons signalé plus haut l'avantage de l'adjonction de graphite colloïdal; il s'agit en effet d'une incorporation sinon définitive, du moins durable du graphite au métal.

Sur de telles surfaces grapholides on peut utiliser des lubrifiants sans polarité.

On livre des solutions de graphite colloïdal à incorporer à l'huile par simple agitation, 10 0/0 par bidon la 1^{re} fois, pour former les surfaces, puis 2 0/0 par la suite pour le graissage normal.

On peut évidemment se demander s'il est possible de créer des surfaces :

onctueuses pour pouvoir utiliser des lubrifiants à faible viscosité; ce qui éviterait une perte d'énergie sous forme de chaleur. L'eau serait alors le lubrifiant idéal. En fait, on utilise l'eau dès maintenant pour lubrifier certaines surfaces en matière plastique; ainsi le « céloron », résine enrobant une armature de textile ou de métal, permet de préparer des coussinets pour trains de laminoirs, pour lavoirs à houille, etc..., dont le coefficient de frottement est de 0,04 (sous 210 kg/cm² avec une vitesse de 0,25 m/s).

Pour des vitesses voisines de 1 m/sec., il peut s'abaisser à 0,005. D'ailleurs on adjoindra à l'eau des produits onctueux tels que certains savons, ou plus généralement des huiles solubles ou émulsionnées.

Il s'ouvre dans ce domaine une ère de recherches nouvelles qui doit conduire à mieux connaître les surfaces à champ superficiel faible. Dans ce domaine encore, les résultats acquis conserveront leur intérêt en période normale.

Conclusions.

Actuellement le but unique est de faire des lubrifiants à partir des rares matières premières disponibles; on en est même venu à polymériser des toluols et des xylols, par le soufre, ce qui conduit, comme on peut le prévoir d'après ce qui précède, à des huiles très visqueuses à froid, mais de très mauvais indice de viscosité. La plupart des produits synthétiques sont employés en coupage avec des produits naturels anciens devenus rares, ou avec des huiles nouvellement lancées. Ainsi les huiles de résine, obtenues par décarboxylation de la colophane, et traitées, s'il y a lieu, par la chaleur en présence de catalyseur et d'hydrogène, sont très demandées pour le graissage; malheureusement leur production est tombée à 55.000 tonnes (elle a atteint 75.000 tonnes). Le problème actuel consiste surtout en une répartition judicieuse des matières premières, un choix adroit des coupages, un équilibre entre la diminution de la qualité et l'augmentation de la quantité correspondante.

Les études que nous venons de résumer permettent de préciser les données de ce problème. Mais leur intérêt dépasse ce cadre restreint: une compréhension plus grande du mécanisme de la lubrification permet d'améliorer considérablement un produit, par l'adjonction raisonnée, en faibles quantités, de composés onctueux, de colloïdes, de parafflow... Les synthèses permettent en outre de valoriser certains sous-produits, paraffiniques et aromatiques. L'intérêt technique est ainsi associé étroitement à la valeur scientifique des résultats que nous avons brièvement énoncés.

(1) HUGEL, *Viscosité et Constitution*. Cours-conférence du C. P. T. n° 410. — (2) HUGEL, *Chimie et Industrie*, 1932, 36, 1282. — (3) NEUBERG, *Reinfurth.*, 1920, B. 53, 1783. — (4) BURK et collaborateurs, *Polymérisation* (Am. Ch. Soc. Monograph Series). — (5) KECZIL, *Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik*, Leipzig, 1941. — (6) KOCH, *Billig.*, *Brennstoffchemie*, 1940, 21, 169. — (7) MAILHE, BLANCHET B. F. 586005. — (7) BATCHELDER, *Kuentzel. U. S. P.* 2111831 Standard Oil Co. — (9) DE HEMPTINNE, *DRP* 234543, 236294, 251591. — (10) IPATIEFF, 1911, B. 44, 2978. — (11) STANLEY, J. S. C. I., 1930, 49, 349. — (12) *The Science of Petroleum*, Oxford University Press., London, New-York, Toronto, 1938. — (13) SULLIVAN, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, 23, 604. — (14) THOMAS, CARMODY, J. A. C. S., 1932, 54, 2480; *Ind. Eng. Chem.*, 1932, 24, 1125. — (15) ZELLER et GMELIN, *D.R.P.* 297771. — (16) B. F. 859193 Standard Oil Co., *Chimie et Industrie*, 1941, 11, 319. — (17) B. F. 432196, *I. G. Farbenindustrie A. G.* — (18) WOOG, *Introduction à l'étude du graissage*, Paris, 1926. — (19) TRILLAT, *La polarisation des molécules*. Cours-conférence du C. P. T. n° 239. — (20) MARCELIN, *Les trois régimes du frottement lubrifié*. Édition du Comité général d'organisation des Industries mécaniques, 1942.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 MAI 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Est nommé membre de la Société: M. ROSSILLON.

Les plis cachetés déposés en zone libre entre les mains de M. FROMAGEOT, par MM. GINEWSKY le 26 mars 1941, LITCHENBERGER le 2 septembre 1941 et GINEWSKY le 10 décembre 1941, ont été respectivement enregistrés au siège de la Société sous les numéros 867, 868, 869.

La Société Établissements ROURE-BERTRAND fils et Justin DUPONT a demandé l'ouverture d'un pli cacheté déposé à Lyon le 5 juin 1941. Ce pli contient un mémoire de M. L. CRABALONA intitulé: *Présence du vinyl-n-amylcarbinol lévogyre dans l'essence de lavande vraie de France* et sera soumis à la Commission d'Impression du Bulletin avant publication.

Etude de la conductibilité électrique de la thorine, de la cérine et des mélanges thorine-cérine, en différents milieux, par M. Marc FOËX.

La conductibilité électrique de la thorine (ThO_2) et celle de la cérine (CeO_2) croissent rapidement en fonction de la température. Dans de larges intervalles de température on peut appliquer l'équation $\rho = A e^{B/T}$ (ρ résistivité, T température absolue, A et B constantes). Pour des températures comprises entre 600°C et 1200°C la thorine est plus conductrice en milieu oxydant (O_2 , air), qu'en milieu neutre (N_2 , CO_2 , vide); la conductibilité est minimum en milieu réducteur (H_2 , CO). Ces différences s'expliqueraient par la présence d'un très léger excès d'oxygène dans la thorine placée en milieu oxydant. A des températures plus élevées (supérieures à 1400°C) la thorine devient plus conductrice en milieu réducteur (début de réduction) qu'en milieu neutre. La conductibilité de la cérine, entre 600°C et 1200°C est minimum en atmosphère oxydante, plus grande en milieu neutre (légère dissociation de l'oxyde), et croît encore beaucoup en présence d'un gaz réducteur (formation de Ce^{+3}). Contrairement à ce que l'on observe pour la plupart des mélanges d'oxydes, la conductibilité de la thorine, en atmosphère neutre ou oxydante, est diminuée par addition d'une petite quantité de cérine. On constate dans différentes conditions (surtout en milieu neutre) un maximum de résistivité pour le mélange thorine-cérine à 10/0 de CeO_2 (solution solide). Cette composition est sensiblement celle du manchon luminescent Auer, elle est aussi la plus favorable à la catalyse des réactions gazeuses (combinaisons de H_2 ou de CO avec O_2).

Phosphates obtenus par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique, par M. P. BRASSEUR.

La combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique donne, par simple chauffage et sans atteindre la fusion, les composés ferriques suivants: un métaphosphate, un orthophosphate, un pyrophosphate, un phosphate basique. Ces composés ont été mis en évidence par l'effet thermique de leur formation, leur cliché de rayons X, leur susceptibilité magnétique et leur spectre de réflexion ultra-violet.

Le mécanisme des réactions est le suivant: l'oxyde ferrique amorphe se combine à l'anhydride phosphorique à 300° pour former le métaphosphate; ce métaphosphate réagit ensuite sur l'excès d'oxyde ferrique pour produire de l'orthophosphate. Enfin, et suivant les proportions du mélange primitif, l'orthophosphate réagit à son tour soit sur le métaphosphate en excès pour donner à 830° du pyrophosphate, soit sur l'oxyde en excès pour former au-dessus de 900° le phosphate basique.

Les phosphates précipités, à l'exception du métaphosphate, sont amorphes; l'orthophosphate précipité donne naissance au-dessus de 485° à une forme cristalline instable qui se transforme progressivement en orthophosphate hexagonal. Si le précipité primitif est assez riche en anhydride phosphorique, cet orthophosphate réagit à 710° sur l'excès de produit resté amorphe pour former le pyrophosphate bien cristallisé.

Sur la détermination de la structure de carbures éthyléniques au moyen de leurs spectres d'absorption infrarouges, par MM. M. TUOT et J. LECOMTE.

Pour une vingtaine de carbures éthyléniques, nous avons obtenu, entre $6,5$ et 15μ environ, les spectres d'absorption infrarouges, qui n'étaient pas encore connus. En les comparant avec d'autres résultats, nous pouvons confirmer et compléter les déductions d'études antérieures, en ce qui concerne l'influence, sur le spectre, de la position de la liaison éthylénique et celle des ramifications suivant la proximité de la double liaison. En classant les dérivés étudiés suivant différents modèles moléculaires, on arrive ainsi à mettre en évidence les régularités spectrales, qui se raccordent, sans difficulté, à des précédentes recherches. La méthode infrarouge permet ainsi de déterminer, d'une manière assez simple, les formules des carbures éthyléniques, obtenus par deshydratation d'alcools secondaires ou tertiaires, et de dire, si le produit final, après rectification, correspond bien à celui que la théorie prévoit, ou bien si, au cours du traitement chimique, se sont produites des transpositions moléculaires. La sensibilité de ce diagnostic se montre généralement très élevée, et permet de déceler des traces d'isomères, qui auraient passé inaperçues avec des méthodes chimiques.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1942 PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES, COMPOSÉE DE MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS, O. BAILLY, rapporteur. G. DUPONT, Président, et DELABY, Secrétaire général.

Chers Collègues.

Sous l'empire de circonstances inchangées, nos comptes de 1942 revêtent le même aspect général que ceux de 1941. Leur résultat définitif se traduit par un excédent encore plus marqué des recettes atteignant 284.805,50 frs, c'est-à-dire un peu plus du double de celui qui couronnait notre dernière balance. Comme celui-ci, il n'est, hélas, que le reflet de l'obligation dans laquelle nous nous sommes trouvés de réduire considérablement l'importance de nos deux bulletins, auxquels nous avons pu, cependant, conserver le même nombre de pages qu'en 1941.

Recettes. — Elles se sont élevées à 1.063.711,30 frs, dépassant de 155.140,44 frs celles de l'exercice précédent. En bref, c'est à elles qu'est dû le résultat dont nous venons de vous donner connaissance, nos dépenses n'ayant que très peu varié d'un exercice à l'autre.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 160.574 frs en diminution de 37.876 frs sur celui de 1941, déjà en régression sensible par rapport à 1940. L'impossibilité dans laquelle se trouvent nos membres étrangers de nous faire parvenir leurs cotisations et la difficulté que nous avons éprouvée à recouvrer celles de certains de nos membres français sont les causes de cet état de choses qui s'améliorera automatiquement dès que les circonstances deviendront elles-mêmes plus favorables.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Leur somme s'élève à 58.911,30 frs, sensiblement égale à celle de l'année dernière. De judicieuses mesures prises par notre Trésorier nous vaudront, sur ce poste, pour l'exercice en cours, une sensible plus-value.

Comptes du Bulletin. — C'est dans ce chapitre que nous allons faire les plus heureuses constatations et c'est à lui qu'est exclusivement due l'amélioration de nos recettes, signalée il y a quelques instants.

Les subventions qui nous sont allouées par diverses firmes de l'Industrie chimique s'élèvent à 125.930 frs, dépassant de 16.500 frs celles qui figurent à notre dernier bilan. La subvention de la Fédération nationale des Associations de Chimie et celle du Centre national de la Recherche scientifique atteignent, respectivement, les mêmes sommes de 117.500 frs et de 250.000 frs qu'au cours de notre précédent exercice. Enfin, nous voyons apparaître dans ce chapitre, une subvention de 152.000 frs de la Famille professionnelle des Industries chimiques, annoncée par notre dernier rapport, se substituant à celle de l'Union des Industries chimiques qui figurait dans nos comptes de 1941 pour la somme de 50.000 frs.

Nos abonnements et nos ventes d'exemplaires ou de collections de Bulletins et de Tables sont eux-mêmes en plus-values respectives de 44.619,50 frs et de 28.059,68 frs, attribuables non seulement à une majoration du prix de ces abonnements et de celui des Bulletins et des Tables, mais aussi à l'augmentation sensible du nombre de nos abonnés étrangers passés de 121 à 194. Nous retrouvons ici et au delà, les moins-values constatées sur les cotisations.

Comme les autres années, nous ne quitterons pas ce sujet sans adresser nos plus sincères remerciements et l'hommage de notre profonde reconnaissance à Monsieur le Directeur et à Messieurs les Administrateurs du Centre national de la Recherche scientifique, aux Firmes de l'Industrie chimique qui veulent bien continuer à s'intéresser au sort de la Société Chimique de France, à la Fédération nationale des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la documentation en chimie et à Messieurs les Présidents et Administrateurs des Comités d'organisation des Industries chimiques, de la Transformation et de la Distribution du papier et du carton, de la Fabrication du papier, du Caoutchouc, de la Parfumerie et des Huiles essentielles, des Peintures.

et Vernis, du Verre, des Produits pharmaceutiques, du commerce des Goudrons et des Houilles et des Savonneries et Stéarineries, constituant la Famille professionnelle des Industries chimiques, nouvelle venue parmi les bienfaiteurs dont les généreux concours assurent la pérennité de notre Société et de ses publications.

Dépenses. — Elles s'élèvent à 778.905,80 frs supérieures de 12.047,51 frs seulement à celles de l'année 1941.

Il convient de signaler, particulièrement, la disparition des achats de papier incorporés, en réalité, dans la rubrique « impression du Bulletin ».

Cette dernière, qui atteint la somme de 357.849,05 frs et qui constitue, à beaucoup près, le poste le plus important de nos dépenses, est sensiblement du même ordre de grandeur que l'année dernière.

Seuls, parmi nos dépenses, les frais de correspondance et d'envoi de nos publications et les indemnités des Rédacteurs de notre Bulletin-Documentation et de nos Agents ont subi quelques augmentations, tandis que celles du Secrétaire général, du Rédacteur en chef et des Chefs de rubrique sur qui pèsent, cependant, toutes les responsabilités et les charges inhérentes à la vie de notre Société, continuent à figurer pour des sommes qui ne sont en rapport ni avec les circonstances actuelles, ni avec la valeur de leur temps et qui constituent un éloquent témoignage de leur dévouement à la cause de la chimie française.

Cette année encore, étant donné le retard que nous avons à combler dans la publication de nos tables heptennales arrêtées à l'année 1933 et les dépenses considérables qu'elle entraînera, nous avons pensé qu'il convenait d'affecter à cette publication une réserve de même importance que celle constituée, pour le même objet, dans nos comptes de 1940 et 1941.

Quant à notre portefeuille, il n'a subi aucune modification importante et, seuls les remboursements de quelques obligations de chemin de fer et du Trésor, sorties au tirage, ont été utilisées à l'achat de titres semblables.

Ne voyant aucun autre sujet susceptible de retenir votre attention, nous vous proposons, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes que nous venons de vous soumettre et d'adresser à M. le Professeur DELABY l'expression de nos remerciements et de votre reconnaissance. Il faut l'avoir vu assumer outre sa charge de Secrétaire général ses fonctions de Trésorier pour se rendre compte de la conscience et du dévouement qu'il apporte dans l'accomplissement de cette tâche, consacrant toute son intelligence à préparer nos finances aux lourdes exigences de l'après-guerre, condition inéluctable de la renaissance de la Société Chimique de France. Votre reconnaissance ira aussi au Professeur Fromageot qui avec beaucoup de zèle a suppléé le Professeur Delaby en zone libre.

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION en 31 décembre 1941	1942	DISTRI- BUT ou em- ployé en 1942	SITUATION au 31 décembre 1942
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables heptennales.....	534 555	250 000	„ „	784 555
Réserve bibliothèque	12 857 80	„ „	„ „	12 857 80
— prix Schutzenberger	188 45	188 45	„ „	332 90
— — Adrian.....	1 500	2 000	2 000	1 500
— — Ansel.....	3 435 02	800	„ „	4 035 02
— — Leblanc.....	500	250	„ „	750
— Fondation Le Bel	10 000	„ „	„ „	10 000
— — Friedel	48 808	8 101	„ „	54 909
— rachat cotisations	8 097 81	„ „	„ „	8 097 81
— traductions	9 500	„ „	„ „	9 500
— monument Silva	4 800	„ „	„ „	4 800
— excédent recettes 1935	10 242 01	„ „	„ „	10 242 01
— — — 1940	180 218 20	„ „	„ „	180 218 20
— — — 1941	141 712 57	„ „	„ „	141 712 57
	913 392 88	259 117 45	2 000	1 170 510 11
Excédent de recettes 1942				284 805 50
				1 455 315 61
Chasse d'Espagne	108 294 50			
Comptoir d'Escompte.....	1 636 821 81			
Chèques postaux.....	14 883 80			
Chasse	888 50			
		1 455 315 81		

COMPTES DE L'EXERCICE 1942

RECETTES

Cotisations et droits d'entrée	160 574	•
Intérêts des comptes courants	4 225	30
Rentes	54 686	•
	<u>219 485</u>	30

Recettes affectées au Bulletin.

Abonnements	120 692	30
Ventes d'années et numéros divers	72 954	20
Subventions des Industries Chimiques ...	125 930	•
Subventions de la Famille Professionnelle des Industries Chimiques.....	152 000	•
Subvention pour extraits (Fédération Nationale des Associations de Chimie).	117 500	•
Subvention Centre National de la Recherche Scientifique....	250 000	•
	<u>839 076</u>	50

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés	50	•
Ministère de la Marine	5 099	50
	<u>5 149</u>	50

TOTAL..... 1 063 711 30

DÉPENSES

Indemnité Secrétariat.	3 600	•
zone libre	2 000	•
Indemnité agents ...	20 700	•
Contribution Maison de la Chimie	1 500	•
Gratifications diverses	670	•
Frais correspondance.	5 799	45
Impressions diverses .	1 041	95
Cotisations :		
Fédération	500	•
Presse périodique....	500	•
Presse technique.....	480	•
Droits de garde des titres.....	1 255	10
Dépenses diverses.....	2 428	70
Conférences	1 700	•
	<u>42 176</u>	20

Réserve pour prix :

Adrian	2 000	•
Schutzenberger ...	166	65
Ancel	600	•
Leblanc	250	•
Fondation Friedel..	6 101	•
	<u>9 117</u>	65

Compte du Bulletin.

Impression du Bulletin	357 849	05
Frais d'expédition du Bulletin	19 086	85
Abonnements aux périodiques	220	•
	<u>377 155</u>	90

Indemnités des rédacteurs.

Rédacteur en chef....	7 200	•
— ad-joint.....	7 200	•
Contrôle des périodiques	4 800	•
Rubrique chimie :		
Biologique	6 000	•
Physique	7 200	•
Organique	6 000	•
Bulletin (documentation).....	48 867	90
Tables annuelles.....	14 142	•
Annuité pour tables décennales	250 000	•
	<u>850 209</u>	90

Agios..... 246 15 246 15

778 905 80

Excédent de recettes 284 805 50

1 063 711 30

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 42. — Sur la préparation, les propriétés et la formule de l'oxyde ferromagnétique de chrome; par André MICHEL et Jacques BÉNARD (4.1.43).

Le chrome, élément paramagnétique à l'état métallique, devient ferromagnétique dans deux de ses combinaisons. L'une est le tellure de chrome qui possède la structure cristalline typique de l'arsénure de nickel et forme avec le tellure une gamme de solutions solides attirables à l'aimant. L'autre est un oxyde de composition incertaine et dont la structure était inconnue jusqu'alors.

Les recherches exposées dans ce mémoire ont permis d'établir la formule, la structure et quelques-unes des propriétés de cet oxyde. Elles apportent une contribution, non seulement à la chimie des oxydes de chrome, mais encore à la connaissance des propriétés magnétiques de l'atome de chrome.

Certaines de ces conclusions ont été publiées brièvement par les auteurs il y a déjà plusieurs années (1). Une très longue séparation les avait empêchés jusqu'ici de mettre au point l'exposé d'ensemble que l'on va lire.

L'oxyde ferromagnétique de chrome est obtenu pour la première fois en 1859 à partir du chlorure de chromyle par Wöhler (2), qui lui attribue la formule Cr_2O_3 , cependant que Geuther et Merz (3), reprenant peu après la même préparation, admettent la formule Cr_2O_3 .

En 1908, Shukoff (4), par un court recuit de CrO_3 à l'air, entre 500° et 510°, obtient un oxyde ferromagnétique de susceptibilité moyenne 7×10^{-3} C. G. S., mais il ne peut atteindre par ce procédé la susceptibilité, environ 3 fois plus forte, de l'oxyde obtenu par décomposition de CrO_2Cl_2 . Se basant sur la perte de poids que subit CrO_3 lors de cette transformation en oxyde magnétique, Shukoff assigne à celui-ci la formule Cr_2O_3 , soit $2 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Honda, Soné et Ishiwara (5), par décomposition de CrO_2Cl_2 au contact de parois de verre portées à 400°, obtiennent un oxyde noir plus ou moins mélangé de Cr_2O_3 . Cette préparation se révèle cependant supérieure aux autres, car le produit obtenu a une susceptibilité magnétique ($7 \cdot 10^{-3}$ C. G. S.), 10 fois plus grande que celle de l'oxyde préparé par Shukoff.

Reprenant les travaux de Geuther et Merz, Simon et Schmidt (6) signalent que l'analyse ne donne qu'une teneur en oxygène correspondant à $\text{CrO}_{1,1}$ (au lieu de $\text{CrO}_{1,2}$ pour Cr_2O_3); ils montrent, en outre, que la destruction de l'oxyde magnétique, d'abord rapide à 500°, se poursuit lentement jusqu'à 660°.

Presque simultanément, Blanc (7) prépare l'oxyde magnétique par calcination de CrO_3 ou du chromate $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, et l'obtient mélangé à Cr_2O_3 . Sur la foi des travaux antérieurs il lui attribue la formule Cr_2O_3 . La détermination de la susceptibilité magnétique donne des valeurs du même ordre de grandeur que celles de Shukoff. Blanc signale en outre la disparition réversible du ferromagnétisme aux environs de 120° et l'insolubilité dans les bases qui rend impossible la séparation d'avec Cr_2O_3 .

Il semblait résulter de cet ensemble de recherches :

- a) Qu'il existait un oxyde de chrome ferromagnétique dont la formule était voisine de Cr_2O_3 , avec un point de transformation magnétique réversible vers 120°;
- b) Que cet oxyde était indifférent vis-à-vis des solutions basiques même à ébullition, et n'avait par conséquent aucun rapport avec le chromate de chrome $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ de même formule brute, et que l'on prépare par voie humide;
- c) Que cet oxyde se décomposait à température élevée en dégageant de l'oxygène et en donnant du sesquioxyde de chrome.

Guidés par l'idée que le nombre et la complexité des formules proposées était imputable à la coexistence de plusieurs phases dans les oxydes examinés jusqu'ici, nous nous sommes proposés de rechercher ces phases au moyen de méthodes modernes d'analyses physico-chimique : spectres de rayons X, analyse thermique différentielle et analyse thermomagnétique. Il était nécessaire de reprendre au préalable les modes de préparation préconisés dans les travaux antérieurs afin d'opérer les examens sur un produit dont la teneur en oxyde magnétique soit aussi élevée que possible.

I. — Préparations de l'oxyde magnétique.

Nous avons cherché à préparer l'oxyde magnétique par les trois méthodes suivantes :

1° Chauffage de CrO_3 ;

2° Chauffage du chromate de chrome précipité $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$;

3° Décomposition thermique de CrO_3Cl_2 .

Les produits obtenus étaient examinés à l'analyseur thermomagnétique et par rayons X pour apprécier le rendement en oxyde magnétique.

1° *Chauffage de CrO_3* . — La courbe d'analyse thermique différentielle de CrO_3 montre (fig. 1) après la fusion de CrO_3 à 190° , un certain nombre d'anomalies correspondant à la formation de différents chromates de chrome et, finalement, la transformation en Cr_2O_3 de haute température, terme de la calcination de tous les oxydes de chrome.

L'anhydride chromique CrO_3 , chauffé à l'air à 300° pendant 4 heures, se transforme par suite de la fusion et d'un début de décomposition, en une masse noire et compacte. Ce produit, probablement complexe, doit être pulvérisé pour en assurer l'homogénéité; il est ensuite recuit à 385° pendant des temps croissants. Deux phénomènes se produisent alors : tandis que le produit verdit, le ferromagnétisme apparaît, passe par un maximum au bout d'une vingtaine d'heures, décroît et disparaît au bout de 70 heures environ. Le produit est alors d'un vert intense.

L'examen de l'oxyde le plus ferromagnétique a donné les résultats suivants :

a) L'analyse thermomagnétique exécutée dans un champ intense (fig. 2) révèle dans ce mélange la présence d'un corps ferromagnétique avec un point de Curie à 116° ;

b) Le diagramme de rayons X par la méthode de Debye-Scherrer (*) présente à côté des raies d'interférence de Cr_2O_3 rhomboédrique, relativement intenses, un certain nombre de raies faibles indiquant la présence d'un autre corps en faible proportion. Le nouveau système de raies ne correspond à aucun oxyde de chrome connu et semble pouvoir être attribué à l'oxyde ferromagnétique, sous réserve de confirmation.

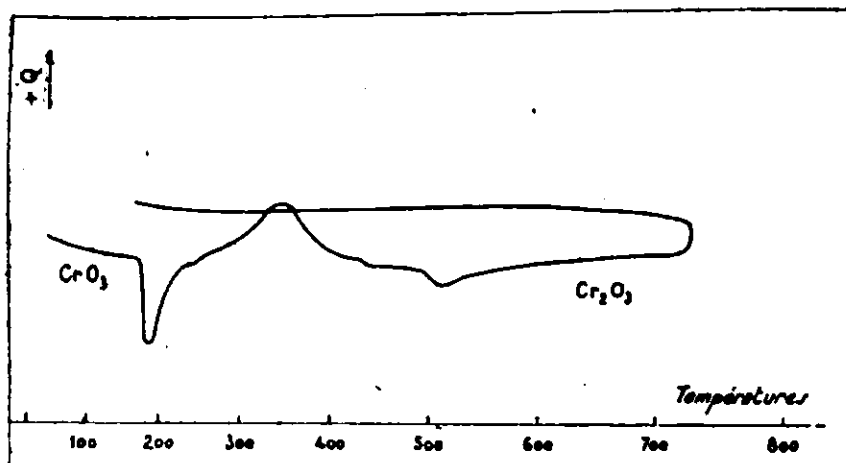


Figure 1. — Courbe d'analyse thermique différentielle de CrO_3 .

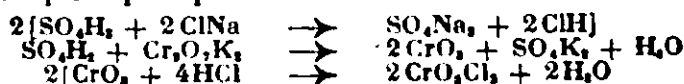
Cette méthode de préparation ne semblait donc pas conduire à l'oxyde magnétique pur. Les tentatives de séparation par triage magnétique se sont révélées inopérantes. L'enrichissement par dissolution sélective n'a pas été plus efficace, car le mélange inattaqué par les lessives alcalines bouillantes, les acides chlorhydrique et nitrique, se dissout totalement à ébullition dans l'acide sulfurique.

Néanmoins nous avons pu déterminer sur ce mélange la température du point de Curie de l'oxyde magnétique et acquérir la certitude que sa structure cristalline était complètement différente de celle de Cr_2O_3 ;

2° *Chauffage du chromate précipité $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$* . — Nous avons préparé le chromate de chrome $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ par deux procédés : réduction partielle d'une solution d'acide chromique par SO_2 , hydrolyse par l'eau chaude du chromate $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ obtenu par calcination à l'air (250°) de Cr_2O_3 précipité.

Que ce soit par chauffage à l'air entre 300° et 400° (il y a oxydation initiale en chromate $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, puis transformation en Cr_2O_3), ou par recuit sous vide dans la même zone de température (il y a transformation directe en Cr_2O_3), à aucun moment l'oxyde ne manifeste de propriétés magnétiques ;

3° *Décomposition de CrO_3Cl_2* . — Nous avons préparé le chlorure de chromyle par action à chaud de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de NaCl et de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{K}_2$. La réaction principale peut s'écrire :



(*) Rayonnement K du chrome filtré par l'oxyde de vanadium.

Un grand excès d'acide sulfurique est nécessaire pour obtenir un bon rendement en CrO_2Cl_2 , sinon une réaction secondaire, qu'il est d'ailleurs difficile d'éviter complètement deviendrait prépondérante.



Les vapeurs se condensent dans un réfrigérant en une liqueur rouge. Ce liquide, s'il n'est pas pur, est très instable et se décompose rapidement à l'air; aussi faut-il immédiatement après sa préparation, le débarrasser de ses impuretés (SO_3H_2 en particulier) par une double distillation.

Nos premiers essais de décomposition thermique de CrO_2Cl_2 , par circulation de la vapeur dans un tube de verre Pyrex chauffé à 360° , n'ont donné que quelques pellicules noires fortement ferromagnétiques tapissant la paroi dans une région très limitée. Nous avons pensé :

a) A augmenter la surface de contact entre la vapeur et les parois où semblait se former de préférence l'oxyde magnétique en plaçant des billes de verre dans le tube de décomposition;

b) A vaincre la difficulté de formation des premières particules solides en disposant différents oxydes de chrome dans le tube laboratoire sur le parcours de la vapeur.

Ces remarques nous ont conduits à adopter le dispositif de préparation suivant : le chlorure de chromyle tombe goutte à goutte dans un ballon de Pyrex chauffé à 120° et s'y vaporise (P. E. = 116°). Les vapeurs sont dirigées par un tube de verre calorifugé vers un tube de Pyrex d'environ 25 mm de diamètre et 350 mm de long, placé dans un four électrique horizontal maintenu à 360° par un dispositif régulateur. Un moufle en cuivre assure l'uniformité de la température à l'intérieur du four. Dans la région chaude du tube laboratoire se présentent successivement au courant de chlorure de chromyle un entassement de billes de verre sur 150 mm environ, puis deux nacelles en porcelaine renfermant respectivement l'un des oxydes suivants :

a) Chromate complexe obtenu par chauffage à l'air de CrO_3 pendant 4 heures à 300° (voir page 3);

b) Cr_2O_3 précipité et séché à 110° .

Le chlorure de chromyle qui a échappé à la décomposition est condensé à la sortie par un réfrigérant descendant et recueilli en vue d'une opération ultérieure.

A l'ouverture du tube laboratoire nous avons constaté :

a) Que les billes de verre se trouvaient agglomérées en un bloc compact par un ciment noir, ferromagnétique, provenant de la décomposition de CrO_2Cl_2 (produit A);

b) Que l'action de CrO_2Cl_2 sur le chromate complexe contenu dans la première nacelle l'avait transformé en oxyde noir ferromagnétique (produit B);

c) Que le sesquioxyde précipité contenu dans la deuxième nacelle avait noirci mais n'était pas devenu ferromagnétique (produit C).

Nous avons donc obtenu au moyen de ce dispositif deux oxydes ferromagnétiques d'origines différentes qui, si l'on en juge par leur aimantation, sont dans un état de pureté bien supérieure à celui de l'oxyde résultant de la décomposition thermique de CrO_3 .

II. — Etude physico-chimique de l'oxyde ferromagnétique.

1° *Analyse thermomagnétique.* — L'analyse thermomagnétique indique pour les oxydes A et B obtenus dans l'expérience décrite à la fin du paragraphe précédent un point de Curie situé à 116° , ce qui permet de les identifier à l'oxyde magnétique obtenu par calcination de CrO_3 ;

2° *Rayons X.* — Le diagramme de Debye-Scherrer du produit A est formé de deux systèmes de raies (I et II) d'intensités moyennes et qui ont pu être discriminées grâce à des différences d'état cristallin. Les unes sont continues et caractérisent un corps bien cristallisé, mais dont les cristaux sont de petites dimensions; les autres sont ponctuées et révèlent la présence d'un corps en gros cristaux.

Système I. — Constitue un diagramme semblable mais non superposable à celui de Cr_2O_3 rhomboédrique.

Système II. — Les raies les plus intenses de ce système ne sont autres que les quelques raies supplémentaires qui accompagnaient celles de Cr_2O_3 dans le diagramme du mélange magnétique obtenu par calcination de CrO_3 . La corrélation s'établit nécessairement entre la différence d'aimantation des deux produits et la différence d'intensité de ce système de raies dans leurs diagrammes. L'hypothèse émise plus haut (voir page 3) suivant laquelle il constituerait le spectre caractéristique de l'oxyde magnétique est donc vérifiée.

Le diagramme du produit B est identique à celui du produit A en ce qui concerne

les positions et les intensités relatives des raies; les raies de l'oxyde magnétique y apparaissent cette fois avec la même finesse que celles de Cr_2O_3 .

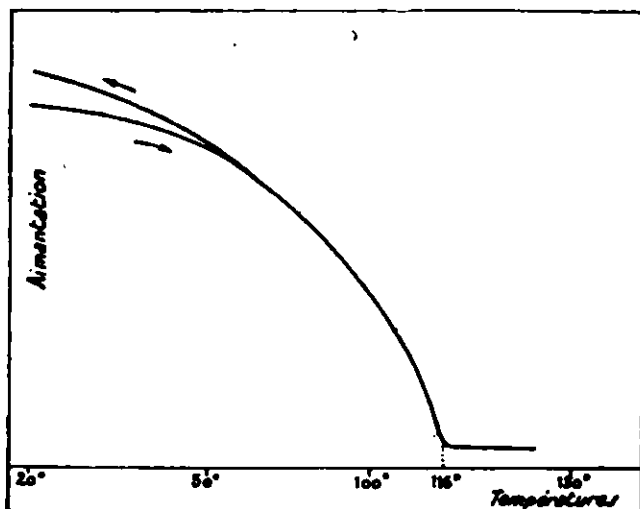


Figure 2. — Courbe d'analyse thermomagnétique d'oxyde ferromagnétique de chrome.

La décomposition thermique de CrO_2Cl_2 , aussi bien que son action sur le chromate de chrome ne conduisent donc qu'à un mélange de deux composés définis. Toutes les tentatives pour enrichir ce mélange en oxyde magnétique se sont révélées inopérantes :

a) La durée de l'opération et la vitesse de passage du courant gazeux sont sans influence;

b) Un léger abaissement de température (345°) empêche toute formation d'oxyde ferromagnétique; une augmentation d'une vingtaine de degrés (380°) conduit à des produits dont la teneur en oxyde magnétique est plus faible que dans la première préparation. Leur diagramme X montre en effet, à côté des raies du système I prépondérantes, celles du système II très affaiblies; si l'on atteint 400° , il ne se forme plus d'oxyde ferromagnétique;

c) L'enrichissement par triage magnétique et celui par voie chimique tentés sur le mélange sont également infructueux. L'action de la potasse bouillante permet seulement de purifier le produit A du chlorure de chromyle adsorbé, et le produit B du chromate de chrome non transformé. On contrôle par rayons X que ces oxydes traités par la potasse donnent des diagrammes identiques à ceux des mélanges initiaux;

3° *Dosages d'oxygène.* — Nous avons déterminé la composition des différents échantillons d'oxyde ferromagnétique en mesurant la quantité d'oxygène qu'ils libéraient par transformation en Cr_2O_3 à haute température. La prise d'essai, soigneusement épuisée par une solution de potasse bouillante est lavée, desséchée dans un siccateur à anhydride phosphorique et introduite dans un tube de silice étanche. Ce tube est en relation avec une trompe à vapeur de mercure amorcée par une pompe à palettes. Lorsque le vide est obtenu dans l'appareil, on met le tube en relation avec une chute à mercure et on le porte à la température de 900° . Les gaz extraits par la chute sont recueillis et analysés sur la cuve à mercure.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Origine	Prise d'essai en g	Gas dégagé en cm.	Analyse			Atomes d'oxygène en excès par rapport à Cr_2O_3
			CO_2	O_2	N_2	
Action de CrO_2Cl_2 sur le chromate : Essai I....	0,2593	11	0,2	10,4	0,4	0,54
Action de CrO_2Cl_2 sur le chromate : Essai II...	0,2538	10,2	0,5	9,5	0,2	0,50
Décomposition de CrO_2Cl_2	0,2802	9,8	1,2	8,2	0,4	0,48

La différence de composition observée suivant la nature des échantillons ne saurait nous étonner puisque les rayons X ont montré qu'il s'agissait d'un simple mélange, dont la composition pouvait varier d'une expérience à l'autre. Pour la même raison, il ne peut être question comme on l'avait fait dans les travaux antérieurs, d'attribuer au produit ferromagnétique une formule qui corresponde à la composition trouvée par l'analyse;

4° *Analyse du mécanisme de la décomposition thermique.* — Au cours des déterminations de teneur en oxygène de l'oxyde magnétique nous avons remarqué qu'il ne semblait pas y avoir de simultanéité entre la disparition du ferromagnétisme et l'apparition de la couleur verte caractéristique de Cr_2O_3 . Ceci amenait à

concevoir l'existence d'une transformation en deux temps que l'analyse thermique différentielle pourrait permettre de distinguer. Les courbes d'analyse thermique différentielle, toutes identiques, ne présentent (fig. 3) aucune anomalie au-dessous de 480°. A cette température intervient un brusque et important dégagement de chaleur, qui atteint son maximum vers 500°, et qui se prolonge par une faible réaction exothermique étalée sur un grand intervalle de température (520°-640°).

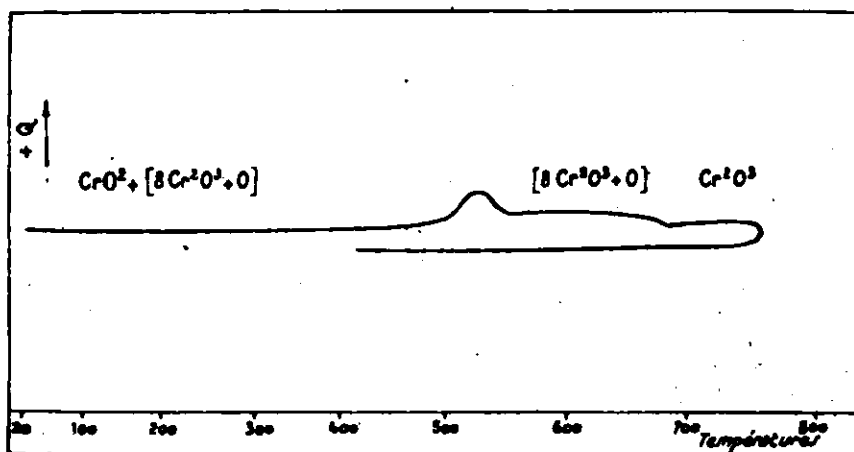


Figure 3. — Courbe d'analyse thermique différentielle d'oxyde ferromagnétique de chrome.

Pour expliquer ces particularités, des échantillons d'oxyde magnétique furent recuits à des températures échelonnées entre 480° et 800°. Dès que la température dépasse 490°, la susceptibilité de l'oxyde diminue et finit par s'annuler pour des durées croissantes de recuit. Toutefois le produit, non ferromagnétique, reste noir; ce n'est qu'à partir de 530° qu'il commence à verdier, la couleur verte caractéristique de Cr_2O_3 , n'étant atteinte qu'au-dessus de 700°.

Chacun des échantillons soumis au recuit a été examiné aux rayons X. Quand la susceptibilité diminue (recuit à la même température pendant des durées croissantes, on recuit à des températures croissantes pendant des temps égaux), les raies de l'oxyde magnétique (système II) s'affaiblissent sans se déplacer tandis que l'autre diagramme (système I) se renforce et devient prépondérant.

Le système de raies I, qui correspond comme nous l'avons vu à une structure très voisine de Cr_2O_3 , caractérise donc l'oxyde noir non ferromagnétique, stade intermédiaire de la décomposition de l'oxyde magnétique en sesquioxyde et qui, à ce titre, l'accompagne toujours comme impureté.

Nous avons réussi à le préparer sans passer par l'oxyde magnétique en faisant agir CrO_2Cl_2 sur le chromate $\text{CrO}_4 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, et ce n'est autre que le produit (C) obtenu dans l'expérience décrite à la page 6.

Il existe une parfaite similitude entre le diagramme de rayons X de l'oxyde noir non ferromagnétique (système I) et celui du sesquioxyde de chrome rhomboédrique, obtenu à haute température. Un léger décalage entre les raies de ces deux corps indique seulement une petite différence entre leurs paramètres.

L'arête du rhomboèdre qui est égale à 5,33 Å dans le sesquioxyde vert obtenu à haute température, prend la valeur 5,27 Å dans le sesquioxyde noir.

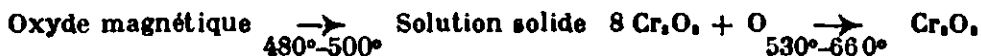
La transformation thermique de l'oxyde noir en Cr_2O_3 vert se signale, à l'analyse thermique différentielle (fig. 4) par une très faible réaction exothermique étalée sur un grand intervalle de température (530°-660°). Elle s'accompagne d'un léger dégagement d'oxygène que nous avons évalué par la même méthode que dans le cas de l'oxyde magnétique. Le résultat des analyses est le suivant :

Origine	Poids de la prise d'essai en g	Volume de gaz dégagé en cm^3	Analyse			Formule de l'oxyde noir rhomboédrique
			CO ₂	O ₂	N ₂	
Action de CrO_2Cl_2 sur Cr_2O_3 précipité.....	0,4198	5,05	0,33	4,3	0,2	7,25 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$
Décomposition d'oxyde ferromagnétique 20 mi- nutes à 520°.....	0,2500	2,85	0,25	2,5	0,1	7,6 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$

L'oxyde noir, non ferromagnétique peut donc être considéré comme une solution solide d'oxygène dans le sesquioxyde. Il renferme sensiblement un atome d'oxygène supplémentaire pour 8 molécules Cr_2O_3 et peut être représenté par la formule :

$8\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$ qui met bien en évidence la présence d'un excès d'oxygène dans le sesquioxyde. L'existence de cet excès d'oxygène dans le produit (C) et d'expliquer la déviation de la courbe d'analyse thermique différentielle.

relevée à l'analyse thermique différentielle. Elle justifie le mécanisme de décomposition de l'oxyde magnétique en deux temps :



mécanisme que nous avons pressenti au début de cette étude.

III. — Formule et structure cristalline.

Restait à trouver la formule exacte de l'oxyde ferromagnétique pur auquel les rayons X permettent d'attribuer tous les caractères d'un composé défini.

Nous avons dit que l'analyse chimique des produits à ferromagnétisme maximum ne pouvait apporter la solution de ce problème puisque l'oxyde magnétique est associé dans ces produits à une impureté de composition connue, mais suivant une proportion que l'on ignore. Tout au plus peut-on affirmer, en examinant les intensités relatives des deux systèmes de raies superposés dans le diagramme du mélange, que celui-ci renferme de 40 à 50 0/0 d'oxyde magnétique pur.

La formule Cr_2O_3 , admise par la plupart des auteurs sur la foi des résultats directs de l'analyse de tels mélanges ne peut donc être retenue. Deux raisons d'un ordre différent conduisent en outre à la rejeter :

a) La formule Cr_2O_3 ne peut être que celle d'un chromate de chrome $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$, qui doit être décomposé à chaud par les solutions alcalines. Ce composé existe et nous l'avons utilisé dans l'une de nos préparations, mais il n'a rien de commun avec l'oxyde magnétique, complètement insoluble dans la solution chaude de potasse :

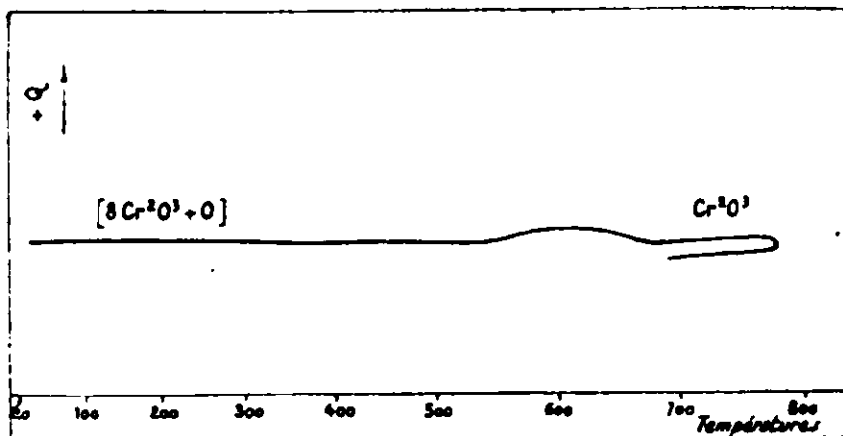


Figure 4. — Courbe d'analyse thermique différentielle de l'oxyde noir de chrome ($8 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{O}$)

b) Le rapport stœchiométrique complexe 5/9 est difficile à admettre pour un composé défini ferromagnétique. Il faudrait alors le considérer comme exprimant la composition limite d'une solution solide d'un oxyde plus simple. Or le diagramme de rayons X n'offre d'analogie avec celui d'aucun autre oxyde de chrome déjà connu.

Par contre nous allons montrer que la formule CrO_3 rend parfaitement compte des propriétés chimiques de l'oxyde magnétique et conduit à l'identification du groupe de symétrie par des considérations très simples d'isomorphisme.

En ce qui concerne les propriétés chimiques :

a) Elle justifie les résultats de l'analyse chimique. En effet, si l'on déduit la composition des produits soumis au dosage d'oxygène de la quantité moyenne d'oxygène dégagée (voir tableau page 8), en supposant ces produits constitués par un mélange de CrO_3 et de solution solide $8 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$, on trouve 45 0/0 CrO_3 et 55 0/0 $8 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$. Ce résultat est en accord avec l'appréciation sommaire que l'on peut tirer de l'examen du diagramme de rayons X (40 à 50 0/0 d'oxyde magnétique dans le mélange) ;

b) Elle rend compte de l'insolubilité dans les bases. L'oxyde ferromagnétique serait en effet un VÉRITABLE BIOXYDE et n'aurait rien de commun avec le chromate de chrome de formule développée $2\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ que l'on obtient par oxydation à l'air de Cr_2O_3 , précipité et dont la formule brute est identique ;

c) Elle justifie la formation de l'oxyde magnétique à partir de CrO_3Cl , suivant l'équation simple $\text{CrO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CrO}_3 + \text{Cl}_2$, CrO_3 se transformant partiellement, dès son apparition, en solution solide $8 \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$.

Restait à identifier le groupe de symétrie.

La majorité des bioxydes connus relève de deux types cristallins :

a) *Le type de la fluorine* [C. d'Ewald et Hermann (8)] appartenant au système cubique, dans lequel on rencontre : C_2O_3 , PrO_3 , ZrO_3 , ThO_3 , UO_3 .

b) *Le type du rutile* [C. d'Ewald et Hermann (9)] appartenant au système quadratique, dans lequel on rencontre en particulier les bioxydes de trois métaux de nombres atomiques voisins de celui du chlore : titane, vanadium et manganèse. Le diagramme de F_2Ca n'offre aucun rapport avec celui de l'oxyde magnétique. Par contre le diagramme de poudre de TiO_2 , décrit par Gutbier (10), et celui de MnO_2 , décrit par Ferrari (11), présentent avec lui de remarquables analogies. Pour confirmer l'identité de structure que laissait pressentir cette première confrontation, nous avons exécuté les diagrammes X de MnO_2 et de VO_2 .

Le tableau suivant, où sont comparées les équidistances et les intensités des raies de MnO_2 et de l'oxyde ferromagnétique, fait ressortir la similitude des structures.

N ^{os} des raies	Indices des plans	Intensités relatives des raies		Equidistances en Å d'après les diagrammes	
		MnO_2	CrO_2	MnO_2	CrO_2
1	110	4	4	3,10	3,12
2	101	3	3	2,40	2,42
3	200	1	1	2,20	2,20
4	111	2	3	2,09	2,18
5	210	1	2	1,97	1,97
6	211	5	5	1,62	1,63
7	220	3	4	1,56	1,56
8	002	1	1	1,44	1,43
9	221	1	2	1,40	1,40
10	112	4	5	1,31	1,32

On peut donc conclure que l'oxyde de chrome ferromagnétique cristallise dans le système quadratique (*) (type du rutile) avec les paramètres suivants :

$$a = 4,41 \text{ Å} \quad c = 2,86 \text{ Å} \quad a/c = 0,648$$

Comme le montre le tableau suivant, les paramètres a et c/a du nouveau bioxyde viennent s'insérer entre ceux des bioxydes des métaux de nombre atomique voisin (vanadium et manganèse). Le paramètre c reste sensiblement constant.

Métal	Nombre atomique	Paramètre du bioxyde		
		a	c	c/a
Ti	22	4,58	2,95	0,644
V	23	4,54	2,88	0,634
Cr	24	4,41	2,86	0,648
Mn	25	4,40	2,87	0,652

IV. — Propriétés magnétiques.

Étant donné le caractère exceptionnel des composés du chrome dans lesquels cet élément se comporte comme un ferromagnétique, il nous a paru intéressant d'étudier de plus près les propriétés magnétiques de l'oxyde CrO_2 .

M. Fallot a bien voulu nous communiquer les résultats de ses mesures sur un de nos produits.

Pour un mélange renfermant 54 0/0 CrO_2 et de 46 0/0 Cr_2O_3 , et dans un champ de 18.500 gauss, l'aimantation spécifique totale est de $\sigma_{\text{HT}} = 36,49$ C. G. S. à 18° .

La courbe de variation de l'aimantation en fonction de $\frac{1}{H}$ a une forme hyperbolique, ce qui, d'après Weiss et Forrer (12) indiquerait la superposition au ferromagnétisme de l'oxyde CrO_2 d'un paramagnétisme constant. Si l'on attribue le paramagnétisme à la solution solide ($8 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$) et la totalité du ferromagnétisme aux atomes de chrome de l'oxyde CrO_2 , on obtient pour cet oxyde à l'état pur une saturation absolue de $\sigma_{\infty 0^\circ} = 91,7$ C. G. S.

Le moment de l'atome de chrome dans CrO_2 serait dans ces conditions de :

$$\mu = 7.704 \text{ C.G.S.}$$

c'est-à-dire 6,8 magnétons de Weiss.

(*) L'examen au microscope de l'oxyde magnétique A déposé sur les billes de verre révélait la présence de nombreuses faces cristallines à partir desquelles il a été difficile de déterminer le type cristallin. Aucun des aspects observés n'est cependant incompatible avec une symétrie quadratique.

Conclusions.

Pour résumer brièvement les conclusions de ce travail :

1° L'oxyde de chrome ferromagnétique, auquel on avait jusqu'ici attribué la formule Cr_2O_3 , est en réalité un bioxyde de formule CrO_2 , qui n'a aucun rapport avec l'oxyde complexe $\text{CrO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ de même formule brute.

2° Cet oxyde cristallise dans le système quadratique (type C_4) de même que les bioxydes des métaux voisins du chrome : titane, vanadium, manganèse. Ses paramètres sont les suivants :

$$a = 4,41 \text{ \AA}$$

$$c = 2,86 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0,648$$

3° Il possède un point de Curie à 116° . Sa saturation absolue est voisine de 91,7 C. G. S., ce qui correspond à 6,8 magnétons de Weiss par atome de chrome;

4° Il existe une solution solide paramagnétique d'oxygène dans le sesquioxyde de chrome dont la limite correspond sensiblement à $8 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}$. Cette solution solide est le stade intermédiaire de transformation de l'oxyde magnétique en sesquioxyde et constitue, à ce titre, l'impureté qui apparaît dans toutes ses préparations.

(1) MICHEL et BÉNARD, *C. R.*, 1936, 300, 1316. — (2) WÖHLER, *Ann. ch. ph. Lieb.*, 1859, 111, 117. — (3) GEUTHER et MERZ, *Ann. ch. ph. Lieb.*, 1861, 118, 62. — (4) SHUKOFF, *C. R.*, 1908, 146, 1396. — (5) HONDA et ISHIWARA, *Sc. rep. Tohoku*, 1914, 2, 223; SONÉ et ISHIWARA, *ibid.*, 1914, 2, 271; HONDA et SONÉ, *ibid.*, 1915, 4, 223. — (6) SIMON et SCHMIDT, *Z. anorg. Chem.*, 1926, 152, 181. — (7) BLANC, *Ann. Chim.*, 1926, 2, 217. — (8) EWALD et HERMANN, *Stukturbericht, Erg. bd.*, 1931, p. 148. — (9) *ibid.*, p. 156. — (10) GUTBIER, *Z. anorg. Chem.*, 1927, 162, 87. — (11) FERRARI, *Atti Lincei*, 1926, 2, 224. — (12) WEISS et FORRER, *Ann. Phys.*, 1929, 12, 317.

N° 43. — Sur la détermination de la solubilité des phosphates de chaux agricoles dans l'acide citrique à 2 0/0 (Réactif de Wagner); par MM. P. CARRÉ et J. GASIOROWSKI (21.1.43).

Diverses déterminations de solubilité des phosphates de chaux agricoles dans le réactif de Wagner ont confirmé que l'emploi de ce réactif ne peut, dans les conditions indiquées par Wagner, donner une mesure exacte de la solubilité des phosphates. Les résultats obtenus permettent cependant de penser que les solubilités des phosphates pourraient être comparées avec plus de régularité et d'exactitude par la détermination des trois facteurs suivants : 1° Proportion de P_2O_5 dissous, dans des conditions déterminées, après un temps suffisant de contact; 2° vitesse de dissolution; 3° acidité restante de la solution citrique.

De nombreux auteurs (1) ont montré que la solubilité dans divers réactifs ne constitue nullement un critérium de la valeur agricole des phosphates.

Cependant, certains réactifs sont couramment utilisés pour différencier les valeurs commerciales des divers engrais phosphatés.

C'est ainsi, en particulier, que la solution aqueuse à 2 0/0 d'acide citrique (réactif de Wagner) est employée pour apprécier la solubilité du P_2O_5 des scories Thomas et Martin. On dose le P_2O_5 dissous après agitation de 5 g de scorie avec 500 cm³ de solution citrique à 2 0/0, durant 30 minutes à la température ordinaire. On trouve ainsi que le phosphate des scories Thomas est plus soluble que le phosphate des scories Martin.

Diverses applications de ce réactif citrique nous ont conduit à rechercher si le mode opératoire de Wagner donne une mesure bien exacte de la solubilité des phosphates.

La solubilité observée doit, en effet, dépendre, pour un même temps d'agitation, non seulement des proportions de substance et de solution citrique, mais aussi des proportions de phosphate et d'acide citrique, et de l'acidité restante en fin de réaction. Il est assez difficile, pratiquement, de mettre en présence des proportions toujours identiques de P_2O_5 et d'acide citrique, car une proportion plus ou moins grande d'acide citrique peut être neutralisée par les produits basiques du phosphate examiné.

Les essais ont été effectués sur des scories, de même grosseur de grain, dont la composition était la suivante :

	Scorie Thomas	Scorie Martin
P_2O_5 total	17,5	2,60
SiO_2	15,9	19,7
CaO	41,3	47,75
Fe_2O_3	17,1	19,20
MgO	7,9	9,37
MnO	5,4	3

(1) Voir *La Question de l'emploi direct des phosphates minéraux naturels*, par M. LENOLEN Syndicat National de propagande pour développer l'emploi des engrais chimiques, 1935.

Solubilité citrique selon Wagner (5 g de scorie dans 500 cm³ de solution citrique)

		Acidité restante en g d'acide citrique dans 100 cm ³
Thomas.....	91,7 0/0	0,99
Martin.....	34,2 0/0	0,825

Si, pour les scories Martin, on prend des proportions de substance et d'acide citrique telles que les quantités de P₂O₅ et d'acide citrique soient équivalentes à celles contenues dans 5 g de scories Thomas pour 500 cm³ (soit 33,6 g de scorie. Martin pour 500 cm³ d'acide citrique) on ne trouve plus qu'une solubilité de 3,7 0/0 et une acidité restante sensiblement nulle, l'acide citrique ayant été neutralisé par les bases de la scorie.

Il paraît préférable d'employer, pour la comparaison, des proportions de substance et d'acide citrique telles que l'acidité restante soit la même. Avec une acidité restante voisine de 1 0/0, ainsi que dans le résultat ci-dessus, fourni par les scories Thomas, ce qui est obtenu avec 3,55 g de scorie Martin dans 500 cm³, on trouve une solubilité de 42,6 0/0 au lieu de 34,2 0/0.

Les résultats varient donc très notablement avec la valeur de l'acidité restante. Les valeurs obtenues avec acidité restante identique ou très voisine, nous paraissent préférables pour la comparaison des solubilités des deux produits.

D'autre part, on doit se demander si la limitation à 30 minutes du temps de contact du phosphate et de la solution citrique permet une juste appréciation des solubilités. Lorsqu'on prolonge le temps d'agitation on obtient les résultats suivants :

Solubilité du P₂O₅ après une agitation de :

	30 minutes	4 heures	8 heures	12 heures
Scorie Thomas (5 g dans 500 cm ³).	91,7	95,4	96,4	97,4
Scorie Martin (5 g dans 500 cm ³)..	34,2	41,5	44,2	47,3
Scorie Martin (8,55 g dans 500 cm ³).	42,6	44,2	46,5	48,8

On voit, dans le cas des scories Martin, que les différences s'atténuent à mesure que le temps d'agitation augmente, bien que les acidités restantes soient encore notablement différentes (0,52 0/0 pour 5 g de scorie, et 0,81 0/0 pour 3,55 g de scorie, après 12 heures).

Ces résultats montrent que l'on obtiendrait une appréciation plus exacte de la solubilité des scories en modifiant le mode opératoire de Wagner. En portant à 12 heures la durée d'agitation, et en prenant des proportions de substance et de réactif telles que l'acidité restante soit dans chaque cas aussi voisine que possible, 1 0/0 d'acide citrique, par exemple (il paraît préférable de ne pas changer le volume de la solution citrique mis en jeu pour que l'agitation reste identique, et de réaliser la seconde condition en modifiant la quantité de substance).

Solubilité citrique des phosphates naturels. — Les difficultés rencontrées dans le cas des scories se retrouvent quand on applique la solubilité citrique aux phosphates naturels. Et, l'on comprend fort bien que le législateur ait interdit l'usage de toute indication concernant la solubilité dans l'acide citrique pour les produits autres que les scories.

La détermination des solubilités citriques de quelques phosphates naturels, de même grosseur de grain, après 30 minutes et après 12 heures d'agitation, pour des quantités de 5 g et de 3 g de phosphate, dans 500 cm³ d'acide citrique à 2 0/0, a donné les résultats suivants :

Quantité de phosphate dans 500 cm ³	Durée d'agitation						Accroissement de solubilité entre 30 min. et 12 h.
	30 minutes			12 heures			
	0/0 de P ₂ O ₅ soluble citrique	Solubilité 0/0 par rapport au P ₂ O ₅ total	Acidité restante en g 0/0 d'acide citrique	0/0 de P ₂ O ₅ soluble citrique	Solubilité 0/0 par rapport au P ₂ O ₅ total	Acidité restante en g 0/0 d'acide citrique	
Phosphate Tunisien à 26,7 0/0 de P ₂ O ₅ total.....	5 g 10,1 15,6	37,7 58,35	1,42 1,6	14,5 22,15	54,4 82,95	1,29 1,53	16,7 24,6
Phosphate Marocain à 32,65 0/0 de P ₂ O ₅ total.....	5 g 9,5 13,5	29,1 41,3	1,43 1,63	14,95 20,7	45,8 63,4	1,31 1,60	16,7 22,1
Phosphate d'Océanie à 40,8 0/0 de P ₂ O ₅ total.....	5 g 8 11,2	19,6 27,4	1,68 1,74	10,55 16,15	25,8 39,6	1,62 1,64	6,2 12,2
Phosphate U. S. Land Pebble à 30,4 0/0 de P ₂ O ₅ total.....	5 g 7,01 9,85	23,06 32,4	1,68 1,76	8,35 13,7	27,46 45,1	1,63 1,65	4,40 12,7
	1	2	3	4	5	6	7

Ces phosphates, aussi bien après 30 minutes qu'après 12 heures d'agitation, se rangent dans l'ordre suivant de solubilité décroissante (colonnes 2 et 5) :

1° Tunisien; 2° Marocain; 3° Land Pebble; 4° Océanie.

Mais, si l'on répète les déterminations de solubilité en mettant en présence des proportions de phosphate et de solution citrique telles que les quantités de P_2O_5 et d'acide citrique soient, au départ, identiques, on trouve que l'ordre de solubilité décroissante, pour 0,88 g de P_2O_5 total dans 500 cm³ et 12 heures d'agitation, devient le suivant :

	1° Tunisien	2° Marocain	3° Océanie	4° Land Pebble
Solubilité:	79,9 0/0	68,9 0/0	47,6 0/0	45,9 0/0

Les accroissements de solubilité trouvés ci-dessus (col. 7), ainsi que les acidités restantes (col. 3 et 6) sont aussi en accord avec l'ordre précédent.

Ces résultats confirment aussi que la solubilité est d'autant plus faible que la teneur en fluor est plus élevée, 1,9 pour le phosphate tunisien et 2,75 pour le phosphate d'Océanie mis en jeu.

Lorsqu'on étudie la solubilité citrique des phosphates naturels se trouvant dans les engrais composés, on obtient des résultats qui, au premier abord, paraissent surprenants.

Dans le cas d'un phosphate tunisien à 28,5 0/0 de P_2O_5 total, incorporé dans un engrais 12-4-16, c'est-à-dire contenant 4 0/0 de P_2O_5 sous la forme de ce phosphate (1), l'application du mode opératoire de Wagner (5 g d'engrais composé dans 500 cm³ de solution citrique et 30 minutes d'agitation) a donné :

Pour le phosphate avant incorporation : 8 0/0 de P_2O_5 soluble, soit 28 0/0 du P_2O_5 total.

Pour le phosphate après incorporation : 23,25 0/0 de P_2O_5 soluble, soit 81,6 0/0 du P_2O_5 total.

Il est évidemment très peu vraisemblable que la solubilité du phosphate naturel ait augmenté de 28 à 81,6 0/0 par simple mélange avec d'autres produits neutres.

Mais, si l'on répète l'essai de solubilité sur l'engrais 12-4-16 en prenant 35,5 g de produit, pour 500 cm³ de solution citrique, c'est-à-dire contenant autant de P_2O_5 que 5 g de phosphate naturel, on ne trouve plus qu'une solubilité de 36,3 0/0 du P_2O_5 total.

En prenant 0,7 g de phosphate naturel à 28,5 0/0 de P_2O_5 , pour 500 cm³ de solution citrique, c'est-à-dire des proportions de P_2O_5 et d'acide citrique identiques à celles de l'essai de Wagner fait sur l'engrais 12-4-16, on trouve 21 0/0 de P_2O_5 soluble, soit 73,7 0/0 du total.

Ces résultats paraissent indiquer que, durant les traitements de mélange, la solubilité citrique du phosphate a légèrement augmenté :

De : 36,3 — 28 = 8,3 ou de : 81,6 — 73,7 = 7,9, soit d'environ 8 0/0.

Cette différence est due principalement à l'action du nitrate d'ammonium incorporé dans l'engrais et représentant les 12 0/0 d'azote. En effet, lorsqu'on agit pendant 1/2 heure, à 160°-170°, le phosphate naturel à 28,5 0/0 de P_2O_5 , avec la solution à 93 0/0 de nitrate d'ammonium, conditions de la préparation de l'engrais 12-4-16, la solubilité citrique passe de 8 à 10,4 0/0, soit un accroissement de solubilité de 8,4 0/0 par rapport au P_2O_5 total.

Tous les résultats qui précèdent confirment bien que la solubilité citrique déterminée selon Wagner, ne peut servir à comparer les solubilités des phosphates naturels.

Cependant il semble que les solubilités de ces phosphates pourraient être comparées avec plus de régularité et d'exactitude par la détermination des trois facteurs suivants :

1° Proportion de P_2O_5 dissous dans l'acide citrique à 2 0/0, après 12 heures d'une quantité de phosphate contenant 1 g de P_2O_5 total avec 500 cm³ de solution citrique;

2° Vitesse de dissolution, par détermination des proportions de P_2O_5 dissous après 30 minutes et après 12 heures d'agitation;

3° Acidité restante de la solution citrique, en g 0/0 d'acide citrique.

Nous avons vu, en effet, que, relativement à ces trois facteurs, les quatre phosphates examinés se rangent dans le même ordre de solubilité.

(1) L'engrais 12-4-16 examiné est obtenu par mélange d'une solution à 93 0/0 de NO_3Am prise à 160°, à sa sortie du Fauser, avec un mélange sec de phosphate tunisien à 28,5 0/0 de P_2O_5 et de chlorure de potassium à 53,5 0/0 de K_2O .

**N° 44. — Saponification de quelques esters maloniques substitués;
par MM. G. VAVON et J. DUCASSE (20.2.43).**

Nous avons étudié la saponification du malonate d'éthyle, du benzyl malonate, de l'éthyl malonate, du méthoxy-4-benzyl malonate et du dibenzyl-malonate d'éthyle, et mesuré les constantes de vitesse k_1 et k_2 .

Les résultats à retenir sont de trois ordres :

1° *Influence du solvant.* — L'eau joue un rôle primordial dans la vitesse de saponification. Toutes conditions égales d'ailleurs la vitesse de saponification peut varier de 1 à 30 quand on passe de l'alcool absolu à une solution hydro-alcoolique à 50 0/0 :

2° *Valeur du rapport $\frac{k_1}{k_2}$.*

Ce rapport des vitesses est toujours très grand, il paraît s'approcher de la valeur 100 dans l'eau comme solvant;

3° *Influence des substituants.* — Les substituants modifient très nettement les vitesses de saponification. C'est ainsi que le malonate d'éthyle se saponifie :

4 fois plus vite que le benzyl-malonate et
8 fois plus vite que l'éthyl-malonate et
1.000 fois plus vite que le dibenzyle.

L'oxyde de sélénium qui attaque très difficilement le malonate d'éthyle, oxyde totalement dès 35° l'acide malonique. Nous étant proposés l'étude de cette action oxydante sur les acides maloniques substitués, nous avons été conduits à préparer ces acides et à préciser les conditions de saponification de leurs esters.

Historique.

La saponification des diesters a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales déjà fort anciennes : Hjelt (1), Ostwald (2), Knoblauch (3).

Plus récemment, Henrich Goldschmidt et Scholtz (4) ont étudié la saponification du malonate d'éthyle. Ces auteurs ont montré, en opérant dans l'eau, à 25°, pour des concentrations très faibles (0,005 normal) que les vitesses de saponification du diester et du monoester sont très différentes, les constantes de vitesse k_1 et k_2 sont :

$k_1 = 112,4$; $k_2 = 1,27$. Le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ est très peu différent de 100.

Reprenant cette étude sur le malonate lui-même et sur quelques-uns de ses dérivés, nous montrons le rôle du solvant et l'importance des radicaux substitués. Les dérivés substitués sont : le benzyl-malonate d'éthyle, le (méthoxy-4) benzyl malonate d'éthyle, le dibenzyl malonate d'éthyle et l'éthyl-malonate d'éthyle.

Mode opératoire.

Détermination de k_1 . — Nous avons opéré sur des solutions décimolales en diester et en soude, la température maintenue à 0°, le solvant étant l'alcool ou une solution alcoolique de titre connu. Les prises d'essai étaient de 10 cm³, la soude restante était dosée par l'acide chlorhydrique déci-normal en présence de phtaléine du phénol. La prise d'essai, soumise à l'analyse, était projetée dans une grande quantité d'eau glacée à l'instant t , afin de réduire l'erreur de mesure sur le temps.

En supposant, ce qui sera justifié plus loin, que seule la première fonction est saponifiée, la constante k_1 est donnée par la relation des réactions bimoléculaires

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a} \text{ ou } k_2 = \frac{10}{t} \frac{(10-n)}{n}$$

en désignant par n le nombre de cm³ d'HCl déci-normal nécessaire pour neutraliser à l'instant t , 10 cm³ de la prise d'essai.

Détermination de k_2 . — k_2 a été déterminé soit à partir du monoester préparé pur, soit comme suite à la saponification de la première fonction.

Dans l'un et l'autre cas, nous opérons sur des solutions décimolales, k_2 est encore donné par la réaction déjà citée.

$$k_2 = \frac{10}{t} \frac{(10-n)}{n}$$

(1) . HJELT, B., 1896, 29, 110; 1896, 1864. — (2) OSTWALD, *Lehrbuch der Allgem. Chemie* 1897. — (3) KNOBLAUCH, Z. *Physik. Chem.*, 1898, 26, 96. — (4) GOLDSCHMIDT, Ber., 1903, 30, 2.

(5) MARGUERY, Bul., 3, 33-642.

L'intérêt de ces deux mesures de k_1 est de montrer, par la concordance des valeurs trouvées pour k_1 , que l'hypothèse faite pour la détermination de k_1 était légitime.

Rappelons que pour préparer le monoester pur, en suivant la technique de Marguery (5), on traite une molécule de diester par un léger excès de soude nécessaire pour saponifier une seule fonction. Le sel de soude monoester est traité par Cl H en excès. Il se forme ainsi principalement l'acide monoester désiré et une faible quantité de diacide. On extrait l'acide monoester par l'éther, on sèche, évapore l'éther dans le vide et on vérifie la pureté du monoester acide obtenu par un dosage alcalinimétrique.

MALONATE D'ÉTHYLE.

Saponification de la 1^{re} fonction.

$t = 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool pur				$t = 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool à 90 0/0			
Temps minutes	n	$10-n$	k_1	Temps minutes	n	$10-n$	k_1
35	8,3	1,7	0,060	10	5,8	4,2	0,72
140	6	4	0,048	20	4	6	0,75
1.120	1,4	8,6	0,054	30	3,2	6,8	0,70
				40	2,4	7,6	0,80
			moyenne 0,05				moyenne 0,75

$t = 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool à 80 0/0

Temps minutes	n	$10-n$	k_1
3	6,7	3,3	1,64
6	5	5	1,66
9	4,2	5,8	1,54
15	2,8	7,2	1,71
20	2,3	7,7	1,67
32	1,5	8,5	1,77
			moyenne 1,70

Saponification de la 2^e fonction.

Monoester pur isolé $= 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool à 90°				Monoester pur isolé $t = 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool à 80°			
Temps minutes	n	$10-n$	k_2	Temps minutes	n	$10-n$	k_2
25	9,2	0,8	0,035	55	7,3	2,7	0,07
90	7,4	2,6	0,039	100	6,2	3,8	0,06
245	5	5	0,040	120	5,8	4,2	0,06
420	4,4	5,6	0,030				
			moyenne 0,035				moyenne 0,068

Monoester non isolé $t = 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool à 80°				Monoester non isolé $t = 0^\circ$ $a = \text{N/10}$ solvant alcool à 50°			
Temps minutes	n	$10-n$	k_2	Temps minutes	n	$10-n$	k_2
50	7,5	2,5	0,066	20	6,9	2,1	0,22
100	6,3	3,7	0,058	40	6	4	0,17
155	5,3	4,7	0,057	70	4,9	5,1	0,15
195	4,7	5,3	0,057	120	3,6	6,4	0,15
			moyenne 0,060				moyenne 0,17

Ces premiers résultats montrent l'influence considérable du solvant sur la vitesse de saponification.

Il est intéressant de comparer nos mesures à celles de Goldschmidt (4). Cet auteur indique pour la température de 25° :

$k_1 = 112,6$ et $k_2 = 1,27$, le solvant étant l'eau pure.

Nous trouvons : $K_1 = 0,05$ à 0° dans l'alcool pur et $k_1 = 1,70$ à 0° dans l'alcool à 80° .

La vitesse de saponification étant considérable dans les conditions de concentration où nous nous sommes placés, nous n'avons pu déterminer k_1 pour des

Mais la détermination de k_2 a pu être poussée jusqu'à la dilution de 50 0/0 en eau.

De ce fait, la valeur de k_2 mesurée à 0° dans une solution hydro-alcoolique à 90° est égale à 0,035 et devient 0,17 dans l'alcool à 50°.

Cette valeur de $k_2 = 0,17$ à 0° correspond, en faisant un calcul approché sur l'influence de la température à la valeur : $k_2 = 1,20$ à 25°, valeur sensiblement égale à celle donnée par Goldschmidt.

BENZYL-MALONATE D'ÉTHYLE.

Saponification de la 1^{re} fonction.

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 90°

Temps minutes	n	$10-n$	k_1
10	7,6	2,4	0,31
25	5,6	4,4	0,31
40	4,5	5,5	0,30
55	3,7	6,3	0,31
70	3	7	0,33
			moyenne 0,31

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 80°

Temps minutes	n	$10-n$	k_1
15	6,5	3,5	0,36
30	4,7	5,3	0,37
45	3,7	6,3	0,37
60	3,1	6,9	0,37
75	2,5	7,5	0,40
			moyenne 0,38

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 70°

Temps minutes	n	$10-n$	k_1
10	6,5	3,5	0,53
25	4,5	5,5	0,50
40	3,2	6,8	0,58
55	2,8	7,2	0,50
			moyenne 0,51

Saponification du monoester pur isolé.

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 80°

Temps minutes	n	$10-n$	k_2
240	9,3	0,7	0,0031
1.320	7	3	0,0032
1.800	6,4	3,6	0,0031
4.440	3,7	6,3	0,0032
			moyenne 0,0031

Saponification du monoester non isolé.

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 90°

Temps minutes	n	$10-n$	k_2
420	8,8	1,2	0,0032
1.740	6,5	3,5	0,0034
2.880	5	5	0,0034
			moyenne 0,0032

ÉTHYL-MALONATE D'ÉTHYLE.

Saponification de la 1^{re} fonction.

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 90°

Temps minutes	n	$10-n$	k_1
15	8,4	1,6	0,13
45	6,4	3,6	0,13
90	4,8	5,2	0,12
			moyenne 0,13

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 80°

Temps minutes	n	$10-n$	k_1
15	8	2	0,16
45	5,8	4,2	0,16
90	4,2	5,8	0,15
			moyenne 0,16

Saponification du monoester pur isolé

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 80°

Temps minutes	n	$10-n$	k_2
1.010	6,6	3,4	0,005
1.380	5,5	4,5	0,006
			moyenne 0,005

Saponification du monoester non isolé

$t = 0^\circ$ $a = N/10$ solvant alcool à 80°

Temps minutes	n	$10-n$	k_2
920	6,9	3,1	0,0048
1.820	5	5	0,0055
			moyenne 0,005

L'action du solvant sur les vitesses de saponification des corps précédemment étudiés va nous permettre quelques réflexions sur le travail de Hjelt (B., 1896, 9. 110: 29).

Cet auteur donne les vitesses de saponification comparées de quelques esters maloniques substitués.

Il utilise l'alcool à 96°, considérant que l'eau ou les solutions hydroalcooliques étendues ne conviennent pas. — D'autre part, il détermine les quantités de diester disparues au bout de temps connus à la température de 16°.

Par exemple, pour le malonate d'éthyle, le benzyl-malonate et l'éthyl-malonate au bout de 40 minutes, il donne les chiffres suivants :

50, 2 0/0; 43, 8 0/0; 45, 6 0/0.

Il conclut : les dérivés monosubstitués se saponifient également vite, et cette vitesse de saponification est sensiblement égale à celle du malonate d'éthyle lui-même.

Or, nos mesures effectuées dans les conditions suivantes : $t = 0^\circ$. Solvant alcool à 80 0/0 donne pour k_1 pour ces trois substances :

Malonate d'éthyle : $k_1 = 1,70$

Benzyl malonate : $k_1 = 0,40$

Éthyl malonate : $k_1 = 0,16$

Ces mesures montrent nettement une différence d'activité.

L'explication des résultats donnés par Hjelt est fort simple : dans l'alcool très concentré les vitesses de saponification deviennent très petites et leur rapport tend vers l'unité.

MÉTHOXY (4)-BENZYL-MALONATE D'ÉTHYLE

Saponification de la 1^{re} fonction.

$t = 0^\circ$ $\alpha = N/10$ solvant alcool à 90°			
Temps minutes	n	$10-n$	k_1
10	7,8	2,2	0,28
25	6	4	0,27
40	4,8	5,2	0,27
55	4,1	5,9	0,27
70	3,4	6,6	0,27
		moyenne	0,27

Saponification du monoester non isolé.

$t = 0^\circ$ $\alpha = N/10$ solvant alcool à 80°			
Temps minutes	n	$10-n$	k_2
895	8,4	1,6	0,0048
1.310	6,8	3,2	0,0085
2.880	4	6	0,0054
		moyenne	0,0045

DIBENZYL-MALONATE D'ÉTHYLE.

Saponification de la 1^{re} fonction.

$\alpha = \frac{N}{10}$ solvant alcool à 90 0/0.

Temps minutes	n	$10-n$	k_1	
2.930	8	2	0,00042	$t = 0^\circ$
250	6,5	3,5	0,021	$t = 62^\circ$
440	5,4	4,6	0,020	

L'introduction du groupe méthoxy ne change pratiquement pas la vitesse de saponification du benzyl-malonate. — *Par contre le dibenzyl-malonate se saponifie mille fois plus lentement que le mono-benzyl-malonate.* Cet affaiblissement est beaucoup plus important que pour le diméthyl-malonate qui, d'après Hjelt, se saponifie 3 fois seulement plus lentement que le méthyl-malonate.

Conclusion.

Nous dégageons de notre étude sur la saponification du malonate d'éthyle et de quelques-uns de ses dérivés trois types de remarques :

A. — *L'influence du solvant* (Milieu hydro-alcoolique).

La vitesse de saponification qui intéresse la 1^{re} ou la 2^e fonction dépend considérablement de la nature du solvant, en l'occurrence de son titre alcoolique.

C'est ainsi que dans le cas du malonate d'éthyle, à 0°, la constante de vitesse de saponification de la 1^{re} fonction : k_1 est égale à : 0,05 dans l'alcool pur, 0,75 dans l'alcool à 90°, 1,70 dans l'alcool à 80°.

Ce fait, d'après les exemples étudiés, doit être général.

B. — Valeurs du rapport $\frac{k_1}{k_2}$.

Nous avons établi que pour le malonate d'éthyle, ou ses dérivés, le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ était suffisamment grand pour que la détermination de k_1 soit peu influencée par la saponification d'une deuxième fonction.

Par contre k_1 et k_2 étant fonction du solvant, il en est de même du rapport $\frac{k_1}{k_2}$. Dans le cas du malonate d'éthyle, il passe de 22 à 100 quand on passe de l'alcool à 90° à l'eau pure.

Ce rapport est aussi fonction de la nature des radicaux substitués, il est toujours considérable : $\frac{k_1}{k_2} = 122$ pour le benzyl-malonate d'éthyl pour une solution hydroalcoolique à 80°.

C. — Influence des substituants.

Ayant mesuré l'influence exacte du solvant, nous avons pu travailler dans des conditions telles, que l'influence des substituants est devenue très sensible. Le benzyl-malonate d'éthyle se saponifie 4 fois plus lentement que le malonate d'éthyle et 2 fois plus vite que l'éthyl-malonate. Un groupe méthoxy introduit dans le radical benzyle ne modifie presque pas la vitesse du (méthoxy)-benzyl malonate. Par contre, le dibenzyl-malonate se saponifie avec une extrême lenteur : mille fois plus lentement que le benzyl-malonate.

N° 45. — Étude électrochimique de la précipitation de l'hydroxyde ferrique; par M^{lle} Denise BÉZIER (28.1.43).

Le pH de précipitation de l'hydroxyde ferrique a été étudié sur des solutions de perchlorate ferrique. On a :

1° Montré que la détermination du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH constitue la méthode la plus précise pour la détermination du pH de précipitation;

2° Appliqué cette méthode à l'étude du pH de précipitation pour des solutions dont la concentration variait entre 10^{-1} et 10^{-6} ion-gramme de fer par litre;

3° Montré qu'une solution ferrique possède un potentiel bien déterminé et reproductible, qui ne dépend que de la concentration en ion ferrique, et non des traces de fer ferreux qui pourraient éventuellement être présentes;

4° Montré qu'à tous les pH inférieurs au pH de précipitation, tout le fer présent dans la solution est pratiquement à l'état d'ion Fe^{+++} et qu'il n'y a donc pas lieu de tenir compte des équilibres intermédiaires qui mèneraient à la formation d'ions tels que FeOH^{++} et FeO^{+} ;

5° Calculé le produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique.

Le pH de précipitation de l'hydroxyde ferrique a été déterminé pour la première fois avec quelque précision par H. T. S. Britton (1) au moyen de la mesure potentiométrique du pH d'une solution ferrique au cours du titrage par une solution alcaline. La méthode de Britton fut reprise par différents auteurs (2) (3).

Nekrassow (4) établit une relation entre le potentiel d'oxydo-réduction et le pH du système fer ferreux/fer ferrique. P. A. Kriukow et G. P. Awsejewitch (5) déterminèrent expérimentalement les courbes correspondantes, en même temps que les courbes de titrage par la méthode de Britton.

Dans l'étude qui suit, nous avons repris les différentes méthodes, et montré que seule l'étude du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH permet de connaître avec précision le pH de précipitation, même pour des solutions ferriques très diluées. Ceci nous a permis de déterminer comment varie ce pH dans un domaine de concentration très étendu, et d'en déduire la courbe de solubilité de l'hydroxyde ferrique en fonction du pH.

1. — Détermination de la solubilité de l'hydroxyde ferrique en fonction du pH.

1° *Solutions employées.* — Pour que les pH de précipitation déterminés soient corrects, il importait que la concentration des ions ferriques effectivement présents dans la solution soit égale à la concentration totale en fer, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas de complexe entre l'ion ferrique et l'anion du sel employé. Pour cette raison, l'emploi de solutions de chlorure ou de sulfate était impossible; nous avons utilisé des solutions de perchlorate ferrique, car l'anion perchlorique est connu pour ne donner que très peu de complexes, dont aucun ne présente une grande stabilité. Nous avons étudié les solutions suivantes :

(ClO ₄) ₃ Fe env.	M/10	+ ClO ₄ H env.	N	traité par la soude env.	2 N
—	M/100	—	N/10	—	N/5
—	M/1.000	—	N/100	—	N/50
—	M/10.000	—	N/1.000	—	N/500

2° *Mode opératoire. — Appareils.* — Nous avons, pour chaque solution, tracé les courbes suivantes :

- pH en fonction du nombre de cm³ de soude ajoutés;
- potentiel d'oxydo-réduction en fonction du nombre de cm³ de soude;
- potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH.

Mesures du pH. — Les pH sont mesurés au moyen d'un appareil commercial à électrode de verre épaisse, et électrode de référence calomel/chlorure de potassium saturé, reliées à un dispositif potentiométrique à amplification par lampes. Après avoir étalonné avec une solution tampon connue, on lit directement les pH à 0,05 unité près.

Mesure du potentiel d'oxydo-réduction. — Les potentiels sont mesurés par une électrode formée d'un fil de platine poli et une électrode calomel/chlorure de potassium saturé, reliées à un dispositif potentiométrique. Dans toutes nos expériences, nous utilisons deux électrodes de platine successivement, et les indications n'étaient retenues qu'autant qu'elles étaient concordantes pour les deux électrodes. Les potentiels sont ainsi déterminés à 0,005 volt près. Dans ce qui suit, tous les potentiels sont rapportés à celui de l'électrode normale d'hydrogène.

Précision des mesures. — Il ne nous a pas paru utile de rechercher pour les mesures du pH et du potentiel une plus grande sensibilité que 0,05 unité et 0,005 volt respectivement; en effet, pour que la précision ainsi obtenue ne soit pas illusoire, il serait devenu nécessaire d'introduire des corrections relatives à la température, au coefficient d'activité de l'ion ferrique, etc., corrections pour lesquelles on ne dispose pas toujours de données bien précises.

3° *Courbe du pH en fonction du volume de soude.* — Nous ne donnons que celle qui se rapporte à une solution M/10 (fig. 1). La courbe est d'abord identique à celle de neutralisation de l'acide perchlorique, puis le début de précipitation de l'hydroxyde est marqué par un point d'inflexion. Le pH correspondant à ce point est donc le pH de précipitation pour la concentration considérée. Nous avons indiqué en pointillé la courbe de neutralisation de l'acide seul par la même solution de soude; les deux courbes se séparent au point d'inflexion de la première.

On voit que, dans le cas de la solution M/10, il est déjà assez difficile de repérer avec précision l'abscisse du point d'inflexion. Cela devient tout à fait impossible pour des solutions de dilution égale ou supérieure à M/100; en effet, on n'observe pratiquement plus alors de point d'inflexion. La méthode cesse donc d'être applicable.

4° *Courbe du potentiel en fonction du volume de soude.* — La courbe relative à une solution M/10 est donnée figure 1.

On constate que le potentiel d'oxydo-réduction reste constant tant que la concentration en ion ferrique est constante; puis il décroît à partir du moment où de l'hydroxyde commence à précipiter. Dans le cas de la solution M/10, on peut constater que le potentiel commence à décroître en même temps qu'apparaît le point d'inflexion sur la courbe du pH. Mais l'intérêt réside en ce que le phénomène est encore observable dans le cas de solutions aussi diluées que M/10.000.

Afin de pouvoir comparer facilement et sur un même graphique les courbes obtenues pour les différentes concentrations, nous avons préféré substituer à l'étude de cette courbe celle de la courbe du potentiel en fonction du pH.

5° *Courbe du potentiel en fonction du pH.* — Nous avons porté sur un même graphique les courbes obtenues pour les différentes concentrations de M/10 à M/10.000 (fig. 2).

Elles permettent de connaître les pH de précipitation à 0,1 unité près environ. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

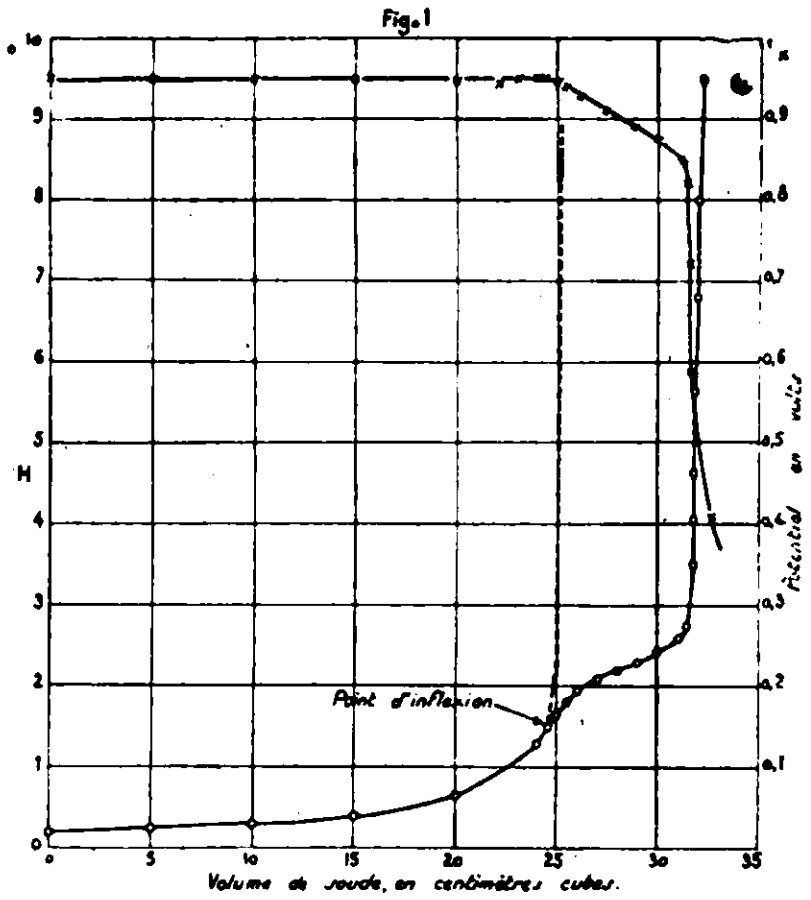
Concentration	pH
10 ⁻¹	1,85
10 ⁻²	2,35
10 ⁻³	2,80
10 ⁻⁴	3,25

L'étude des solutions plus concentrées que M/10 présente peu d'intérêt, de telles solutions se rencontrant rarement dans la pratique; quant aux solutions plus diluées que M/10.000, l'étude en est rendue difficile par le fait que les électrodes n'indiquent plus de potentiel bien défini.

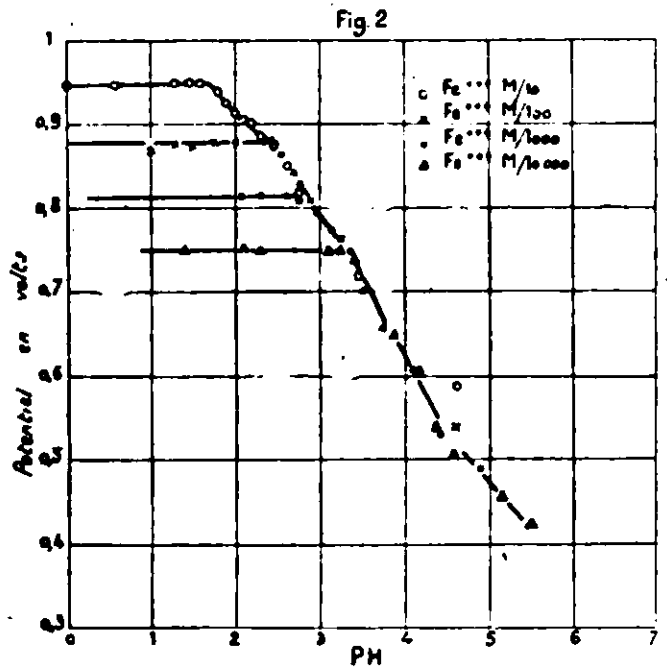
En pratique, on pourra toujours considérer que la précipitation est totale lorsque la concentration du fer restant est au plus égale à 10⁻⁴. Comme le pH de précipitation varie à peu près linéairement avec le log. de la concentration, nous pouvons,

pour avoir une valeur du pH de précipitation totale, extrapoler la valeur du pH de précipitation pour la concentration 10^{-2} ; nous trouvons ainsi :

$pH \text{ de précipitation totale} = 3,7$



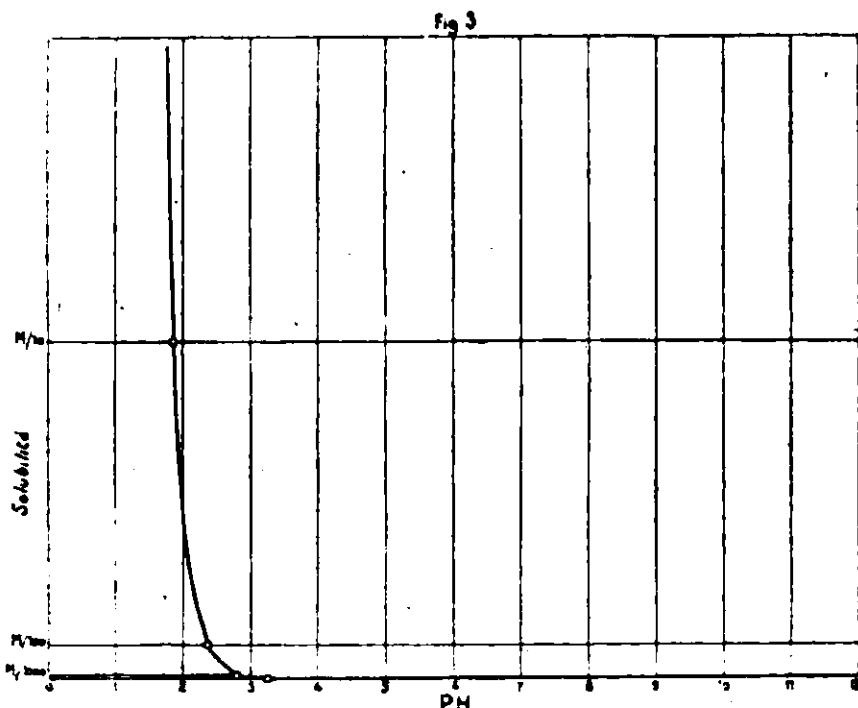
A propos de la figure 2, il faut remarquer que les valeurs obtenues pour les potentiels cessent d'être bien définies aux pH supérieurs à 4,5 environ; les points correspondants n'ont donc que la valeur d'une indication approximative.



6^e Courbe de solubilité de l'hydroxyde ferrique. — Des résultats ci-dessus, nous tirons la courbe de solubilité de l'hydroxyde ferrique en fonction du pH (fig. 3)

En ce qui concerne la redissolution de l'hydroxyde en milieu alcalin, notons seulement qu'elle est très faible : moins de 10^{-5} ion-gramme de fer par litre en milieu de soude normale ;

7° *Aspect des solutions.* — En milieu assez acide ($\text{pH} < 0,8$ pour une solution M/10), les solutions de perchlorate ferrique sont parfaitement incolores. A mesure de l'addition de soude, la solution se colore en jaune de plus en plus vif, puis se trouble, puis laisse se séparer un précipité. Le phénomène de précipitation vraie prend place au voisinage du passage de la solution incolore à la solution jaune limpide. La précipitation apparente ne correspond à aucun phénomène bien défini ; en effet, le pH auquel elle se produit varie avec un certain nombre de facteurs, en particulier la concentration de la solution de soude qui sert à faire la précipitation.



II. — Potentiel d'oxydo-réduction des solutions ferriques.

Si nous considérons les courbes de la figure 2, nous constatons que, pour une concentration donnée en ion ferrique, le potentiel reste constant tant que le pH de précipitation n'est pas atteint, et que ce potentiel varie avec la concentration de l'ion ferrique. Cette variation peut être exprimée d'une façon très satisfaisante par la relation empirique suivante :

$$E = E_0 + 0,06 \log. [\text{Fe}^{+++}]$$

Les valeurs ainsi obtenues du potentiel ont bien une signification, car elles se retrouvent identiques à elles-mêmes pour des solutions de provenances différentes, et aussi bien pour des solutions de perchlorate que pour des solutions de nitrate ferrique. (L'ion nitrique, de même que l'ion perchlorique ayant très peu tendance à entrer dans des combinaisons complexes.)

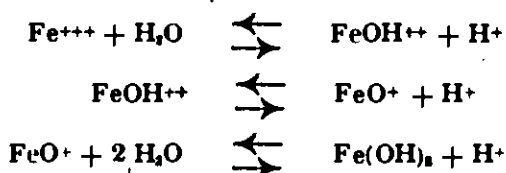
Il semble donc bien établi qu'une solution ferrique possède un potentiel d'oxydo-réduction propre, reproductible, et qui ne fait pas intervenir la concentration du fer ferreux qui pourrait être considéré comme présent à l'état de traces.

Cette façon de voir est confirmée par le fait que les solutions de perchlorate qui ont servi à l'élaboration des courbes de la figure 2 ont été préparées par dilution d'une même solution de perchlorate ferrique M/10. Si donc on admettait que ces solutions contiennent du fer ferreux à l'état de traces, et que le potentiel est déterminé uniquement par le rapport des concentrations en fer ferreux et en fer ferrique, toutes ces solutions devraient avoir le même potentiel ; nous venons de voir qu'il n'en est pas ainsi.

III. — Mécanisme de la précipitation de l'hydroxyde ferrique.

Le passage de l'ion ferrique à l'hydroxyde se faisant avec libération de trois ions H^+ (c'est-à-dire, l'ion ferrique pouvant être considéré comme

il est très vraisemblable que ce passage se fait par l'intermédiaire de trois équilibres (6) :



Or, par la mesure des potentiels d'oxydo-réduction, aussi bien que par la considération de la courbe pH-volume de soude, c'est la disparition des ions ferriques que nous mettons en évidence, et rien ne prouve *a priori* que cette disparition coïncide avec la formation d'hydroxyde. Afin de voir ce qu'il en est, nous avons étudié théoriquement le mécanisme de la précipitation; sans entrer dans le détail des calculs qui sont très simples, mais un peu longs, nous nous contenterons d'en indiquer les résultats.

A chacun des trois équilibres que nous venons d'écrire, on peut appliquer la loi d'action de masse; pour le premier, par exemple, on a :

$$\frac{[\text{FeOH}^{++}].[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+++}]} = K_1$$

Si nous posons : $\text{colog. } K_1 = pK_1$, nous pouvons voir facilement que la concentration des ions FeOH^{++} est faible devant celle des ions Fe^{+++} lorsque $pK_1 > \text{pH}$, et qu'elle devient forte lorsque $pK_1 < \text{pH}$.

Donc, si pour une certaine concentration le pH de précipitation est plus petit que pK_1 , cela signifie que la solution ne contient jamais d'ions FeOH^{++} à une concentration appréciable, et le pH de disparition des ions Fe^{+++} est alors identique au pH de précipitation de l'hydroxyde. L'inverse se produit si le pH de précipitation est plus grand que pK_1 .

Or, le calcul montre que dans le cas où pK_1 est plus grand que le pH de précipitation, ce dernier varie avec la concentration des ions ferriques en solution : il augmente de 0,33 unité lorsque la concentration est divisée par 10. Dans le cas contraire, le pH de disparition des ions ferriques ne dépend pas de la concentration, il reste toujours égal à pK_1 .

L'observation des courbes de la figure 2 montre immédiatement que c'est la première hypothèse qui correspond à la réalité, pour tout le domaine de concentrations étudié. Les pH que nous avons déterminés dans la première partie sont donc bien les pH de précipitation de l'hydroxyde.

IV. — Calcul du produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique.

Nous pouvons utiliser les résultats de l'étude qui précède pour calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde. Nous rappelons qu'il s'exprime par :

$$\begin{aligned} S &= [\text{Fe}^{+++}].[\text{OH}^-]^3 \\ \text{colog. } S &= \text{colog. } [\text{Fe}^{+++}] + 3\text{pOH} \end{aligned}$$

Au pH de précipitation, la concentration en ion ferrique est connue, puisqu'elle est égale à la concentration totale du fer contenu dans la solution. Quant à pOH, il est donné par la relation :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,2$$

la constante de dissociation de l'eau étant $10^{-14,2}$ à la température de 16° au voisinage de laquelle furent faites nos expériences.

Les valeurs trouvées pour S sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Colog. $[\text{Fe}^{+++}]$	pH	pOH	3 pOH	Colog. S
1	1,85	12,35	37,05	38,05
2	2,35	11,85	35,55	37,55
3	2,80	11,40	34,20	37,20
4	3,25	10,95	32,85	36,85

On voit que les valeurs de S ne sont pas rigoureusement constantes, mais restent, dans l'ensemble, voisines de 10^{-37} .

Ces valeurs sont en accord satisfaisant avec celles que donne la littérature, et que nous re-

S

Auteurs

10⁻²⁷,²
 3,6.10⁻²⁸ à 3.10⁻²⁸
 2,2.10⁻²⁸ à 10⁻²⁷
 1,1.10⁻²⁸

6,5.10⁻²⁷
 10⁻²⁷,² à 10⁻²⁸,²

Britton (1)
 Elder (2)
 Kriukow et Awsejewitch (5)
 Müller (7)
 Ruff et Hirsch (8)
 Müller (9)
 Jellinek et Gordon (10)

(1) H. T. S. BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1925, 127, 2148. — (2) L. W. ELDER JR., *Trans. amer. electrochem. Soc.*, 1930, 57, 383. — (3) VENKATARAMA IYER, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1935, 1 Sect. A 372. — (4) NEKRASSOW, *Fortschritt. exper. Biolog.*, 1927, B. 6. H. 3-4. — (5) P. A. KRIUKOW et G. P. AWSEJEWITCH, *Z. Elektrochemie*, 1933, 39, 884. — (6) Voir entre autres : BRAY, HERSHLEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 1889. — BJERRUM, *Z. phys. chem.*, 1907, 59, 350. — (7) E. MÜLLER, *Z. Elektrochemie*, 1908, 14, 77. — (8) O. RUFF et B. HIRSCH, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 145, 395. — (9) MÜLLER E., *Das Eisen und seine Verbindungen*, Dresden, Leipzig, 1917. — (10) K. JELLINEK et H. GORDON, *Z. phys. chem.*, 1924, 112, 247.

(Laboratoire de Chimie analytique
 de l'École de Physique et Chimie industrielles.)

N° 46. — Dosage volumétrique du chrome et du vanadium; par Lucien DUCRET (4.2.43).

La méthode que nous décrivons permet un dosage rapide du chrome et du vanadium présents dans une solution sous forme de bichromate et de vanadate.

On détermine la somme chrome + vanadium en réduisant par du fer ferreux en excès, et en dosant l'excès de réducteur par du bichromate en présence de diphénylamine-sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction.

On dose ensuite le vanadium dans la même solution, mais en milieu moins acide, à l'aide du permanganate et de l'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur.

Nous nous sommes proposé de rechercher un dosage volumétrique du chrome et du vanadium. A cet effet, nous avons d'abord étudié en fonction du pH du milieu : 1° Les pouvoirs oxydo-réducteurs des systèmes bichromate-sel de chrome, vanadate-sel de vanadyle, ceux de systèmes utilisables dans ce dosage tels que permanganate-sel de manganèse, sel ferrique-sel ferreux, ainsi que les potentiels de virage des indicateurs d'oxydo-réduction pouvant être employés : orthophénanthroline ferreuse, diphénylamine-sulfonée ; 2° les vitesses de certaines réactions.

Instruments de mesure.

1° *Mesure du pH.* — Les mesures ont été faites au moyen d'une électrode de verre épais, la précision obtenue étant de l'ordre de 0,05 unité de pH ;

2° *Mesure des potentiels.* — L'électrode indicatrice était constituée par un fil de platine poli et l'électrode de référence par une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium.

Les déterminations de potentiel ont été faites au moyen d'un amplificateur à lampes. Les résultats sont connus à 0,01 près.

POUVOIRS OXYDO-RÉDUCTEURS :

I. — Système bichromate-sel de chrome.

En milieu acide nous avons le système :



Le sel chromique n'a pas d'influence sur le potentiel. Le potentiel d'une solution de bichromate n'est pas stable. Pour le stabiliser, on peut ajouter une faible quantité de fer ferreux qui joue le rôle de catalyseur. On le détermine ainsi à 0,02 près.

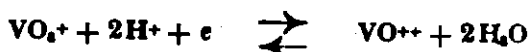
Résultats. — Potentiel d'une solution environ N/10 de bichromate en milieu perchlorique :

$$\begin{aligned} \text{ClO}_4\text{H} \text{ 5 N: } & 1,31 \pm 0,02 \\ & \text{N: } 1,10 \pm 0,02 \\ & \text{à pH 2: } 0,88 \pm 0,02 \end{aligned}$$

Dès pH 2, le bichromate oxyde lentement.

II. — Système vanadate-sel de vanadyle.

En milieu acide, nous avons le système :



Le système est réversible.

Résultats. — Potentiel normal du système en milieu perchlorique :

9,5 N :	1,30
5 N :	1,18
N :	1,02
à pH 1,25 :	0,83
à pH 2 :	0,70

On retrouve le même potentiel normal en titrant du vanadate par un réducteur, un sel de vanadyle par un oxydant, ou en mesurant le potentiel d'une solution contenant vanadate et sel de vanadyle à concentrations égales.

Remarque. — La pente de la courbe, à peu près constante, est très accentuée : les sels de vanadyle deviennent très réducteurs en milieu peu acide.

III. — Système permanganate-sel de manganèse.

En milieu acide, nous avons le système :



Le sel de manganèse n'a pas d'influence sur le potentiel.

Résultats. — Potentiel d'une solution environ N/20 de permanganate :

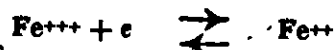
(1) En milieu perchlorique	5 N :	1,59
	2 N :	1,48
	1 N :	1,43
	à pH 1 :	1,37
	à pH 2 :	1,31
	à pH 4,3 :	1,16

(2) En milieu tampon :

Chloracétique	pH 2,5 :	1v,25
Acétique	pH 4,6 :	1v,07
Acide carbonique-bicarbonate	7,4 :	0v,86
Bicarbonate-carbonate	pH 9,4 :	0v,78

IV. — Système sel ferrique-sel ferreux.

Nous avons le système réversible :



Résultats. — Potentiel normal du système en milieu perchlorique :

10 N :	0,88
5 N :	0,77
2,5 N :	0,735
pH 0 :	0,705
pH 0,85 :	0,705
pH 0,60 :	0,705
pH 1,5 :	0,705

Le potentiel normal est donc constant de pH 0 à pH 1,5.

POTENTIEL DE VIRAGE DES INDICATEURS D'OXYDO-RÉDUCTION :

I. — Orthophénanthroline ferreuse.

Nous définirons le potentiel de virage de cet indicateur comme étant le potentiel correspondant à la disparition de la coloration rouge. L'orthophénanthroline ferreuse est très peu soluble en milieu perchlorique. Son potentiel de virage est, de ce fait, difficile à déterminer. Il baisse beaucoup lorsque l'acidité augmente.

ClO_4H	2 N :	0,90	} \mp 0,05
	N :	0,95	
	à pH 1,1 :	1,10	

En milieu sulfurique l'indicateur est soluble.

SO_3H , 5 N: 1,06
 2 N: 1,10
 N: 1,11
 à pH 1,5: 1,13
 Tampon chloracétique: 2,5: 1,16

II. — *Diphénylaminésulfonée.*

Le potentiel de virage (apparition de la coloration violette) reste voisin de 0,84 de pH 0 à pH 2.

Vitesses de réaction. — En suivant par potentiométrie de nombreux dosages, nous avons constaté que la plupart des réactions en milieu perchlorique très acide (1-5 N) sont assez lentes, surtout lorsque les concentrations deviennent faibles en fin de titrage en particulier. En conséquence, certains dosages qui paraissent possibles lorsque l'on étudie les résultats précédents ne peuvent être utilisés.

DOSAGES POTENTIOMÉTRIQUES ET VOLUMÉTRIQUES POSSIBLES.

Les courbes de potentiel obtenues permettent d'envisager les dosages potentiométriques et volumétriques possibles. Il faut tenir compte des vitesses de réaction.

I. — *Dosage des vanadales et sels de vanadyle.*

1° *Par le fer ferreux.* — Les courbes de potentiel nous montrent que la réduction ne peut s'effectuer qu'en milieu acide à un pH inférieur à 0,5.

En milieu perchlorique 1-5 N, en fin de titrage, les vitesses de réaction sont faibles, et le point équivalent se trouve mal déterminé.

En milieu perchlorique 9 N, la différence de potentiel entre les 2 courbes présente son maximum 0,45, la vitesse de réaction devient plus élevée et c'est là que l'on obtient les meilleurs résultats.

En milieu sulfurique 2-3 N, le titrage donne de bons résultats;

2° *Dosage des sels de vanadyle.* — Les courbes montrent :

1° Qu'une oxydation quantitative des sels de vanadyle par le bichromate est en général impossible, les deux courbes étant trop rapprochées;

2° Que l'on peut toujours oxyder par le permanganate. Cependant, l'expérience montre qu'en milieu perchlorique N (et plus) la vitesse de réaction est trop lente pour qu'un dosage soit possible. Vers pH 2, la vitesse de réaction est plus élevée et l'on peut titrer en chauffant vers 60°.

En milieu sulfurique la vitesse de réaction est plus grande qu'en milieu perchlorique, mais il est préférable de se placer aussi vers pH 2, et d'élever la température pour effectuer le titrage.

L'orthophénanthroline ferreuse constitue un excellent indicateur d'oxydo-réduction, mais est détruit à une température supérieure à 50°.

Remarque. — On peut titrer le sel de vanadyle par le permanganate en présence de sel de chrome. Celui-ci ne gêne pas puisqu'il ne joue pas le rôle de réducteur.

II. — *Dosage du fer ferreux.*

Les courbes nous montrent : 1° Que le dosage par le permanganate est toujours possible en milieu acide; 2° que le dosage par le bichromate n'est possible qu'en milieu suffisamment acide: à un pH inférieur à 0,5. Ce sont des dosages bien connus. Signalons qu'en milieu perchlorique, les meilleurs résultats s'obtiennent en dosant le permanganate vers pH 1,5 soit par potentiométrie, soit en présence d'orthophénanthroline ferreuse dont le potentiel de virage est alors voisin de 1,15.

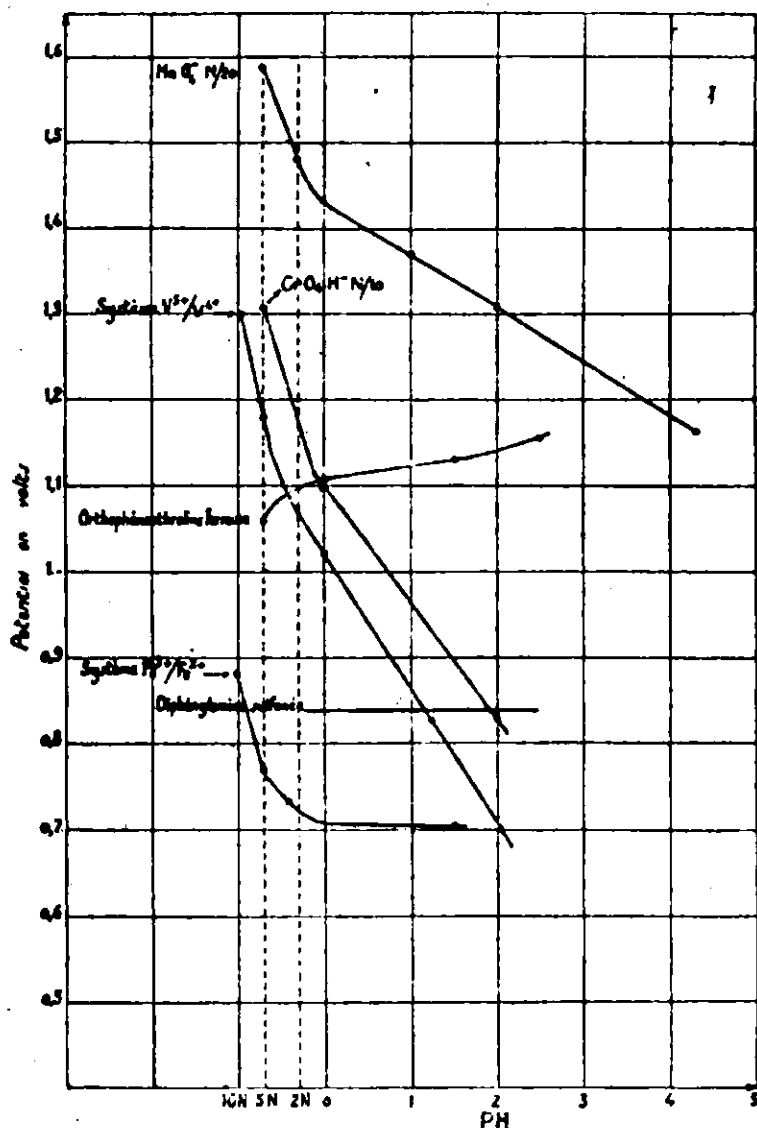
En milieu sulfurique, on peut titrer par le permanganate et par le bichromate en milieu 2-3 N. Avec le bichromate on emploie l'acide diphénylaminésulfonique comme indicateur d'oxydo-réduction. On détermine le point équivalent avec beaucoup de précision.

Remarque. — Tous ces dosages s'effectuent en présence d'acide phosphorique qui complexe le fer ferrique formé. Le potentiel du système fer ferrique-fer ferreux est ainsi abaissé et la coloration due au fer ferrique disparaît.

III. — *Dosage du fer ferreux en présence de sel de vanadyle.*

Pour obtenir l'oxydation totale du fer ferreux sans oxyder du sel de vanadyle, il est nécessaire que la différence de potentiel séparant les courbes des deux systèmes fer ferrique-fer ferreux et vanadyle-vanadyle soit suffisante. On trouve que cette différence est d'environ 0,2 V.

Cette condition se trouve remplie au-dessous de pH 0,1 si l'on titre en présence d'acide phosphorique.



DOSAGE PAR LE PERMANGANATE EN MILIEU PERCHLORIQUE. — En milieu très acide (2-5 N), en fin de titrage la vitesse de réaction est faible et le point équivalent est mal déterminé. On doit donc se placer en milieu moins acide; comme le pH doit être inférieur à 0,1 c'est donc vers pH 0 que doit s'effectuer le titrage. On ne peut pas en général employer l'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur; au moment du virage (0,95) une partie importante du sel de vanadyle sera déjà oxydée. Il n'y a que dans le cas de solutions renfermant très peu de vanadium ($< N/1000$) que la vitesse de réaction entre le permanganate et les sels de vanadyle devient suffisamment lente pour que le dosage donne des résultats corrects.

DOSAGE EN MILIEU SULFURIQUE. — En milieu sulfurique 2-3 N, on peut titrer avec précision le fer ferreux en présence de sel de vanadyle en employant le bichromate comme oxydant et la diphénylaminésulfonée comme indicateur.

IV. — Dosage du bichromate.

La méthode la plus précise consiste à réduire le bichromate par un excès de fer ferreux, et à titrer l'excès de réducteur par du bichromate ou du permanganate titré.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CHROME ET DU VANADIUM.

Principe. — Pour doser le chrome et le vanadium dans une solution où ils se trouvent sous forme de bichromate et de vanadate, et afin d'employer les dosages

les plus précis étudiés précédemment, nous proposons d'opérer de la manière suivante :

1° Se placer en milieu sulfurique. Éviter la présence d'acide perchlorique, et de chlorures qui réduisent le permanganate;

2° Déterminer la somme chrome + vanadium en réduisant par le fer ferreux en excès, et titrer l'excès de réducteur par le bichromate avec la diphénylamine-sulfonée comme indicateur, en milieu sulfurique 2-3 N;

3° Doser ensuite le sel de vanadyle dans la même solution par oxydation par le permanganate vers pH 1,5, à 50° et en présence d'orthophénanthroline ferreuse.

Mode opératoire.

Réactifs : 1° Solution titrée de bichromate N/10;

2° Solution N/10 de sulfate ferreux dans l'acide sulfurique normal, titrée au moment de l'emploi par du bichromate N/10 en présence de diphénylamine-sulfonée, en milieu sulfurique 3N (et en présence d'acide phosphorique);

3° Solution N/10 de permanganate titrée par la solution ferreuse, en présence d'orthophénanthroline ferreuse en milieu sulfurique 2-3 N;

4° Diphénylamine-sulfonée :

Solution aqueuse du sel de baryum à 0,05 0/0;

5° Orthophénanthroline ferreuse :

0,7 g de sulfate ferreux et 1,5 g d'orthophénanthroline pour 100 cm³ d'eau.

Réduction par le sel ferreux. — A 30 cm³ de la solution, ajouter de l'acide sulfurique 9 N pour se placer environ en milieu sulfurique 3 N.

Mettre un volume connu de sel ferreux titré tel que le titrage en retour nécessite 25-30 cm³ d'oxydant.

Dosage du fer ferreux en excès. — Ajouter 15 cm³ d'acide phosphorique à 85 0/0, 4 à 5 gouttes de solution de diphénylamine-sulfonate de baryum, et titrer par le bichromate N/10 en attendant entre chaque goutte à la fin du titrage. Noter l'apparition de la coloration violette. On obtient ainsi le nombre de cm³ de bichromate employés pour l'oxydation du fer ferreux en excès, ce qui permet de déterminer la somme chrome-vanadium.

Dosage du sel de vanadyle. — Ajouter à la solution 3-4 gouttes de permanganate N/10 afin de détruire la diphénylamine-sulfonée. La quantité de permanganate consommée pour cette destruction est négligeable, mais pour que la réaction soit rapide et complète, il est nécessaire d'ajouter un excès d'oxydant. Agiter et attendre quelques minutes, puis ajouter peu à peu en agitant une solution saturée d'acétate de sodium jusqu'à commencement de précipitation du phosphate ferrique (pH 1,4 pour des solutions environ N/5 et 1,8 pour des solutions environ N/50 en sel ferrique). Ajouter alors la quantité d'acide sulfurique juste nécessaire pour faire disparaître le précipité qui pourrait adsorber l'indicateur, chauffer vers 45°, ajouter 2-3 gouttes d'orthophénanthroline ferreuse, et titrer par le permanganate N/10 jusqu'à décoloration en attendant entre chaque goutte à la fin du titrage.

Né pas oublier dans le volume de permanganate nécessaire à l'oxydation du sel de vanadyle les quelques gouttes d'oxydant ajouté à la solution après le premier titrage.

Dosage du vanadium :

H. H. WILLARD et P. FENWICK, *J. Amer. chem. Soc.*, 1928, 49, 84. — H. H. WILLARD et P. YOUNG, *Ind. Eng. chem.*, 1928, 20, 764. — N. H. FURMAN, *Ind. Eng. chem.*, 1925, 17, 314; *J. Amer. chem. Soc.*, 1928, 50, 1675. — G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT et S. M. EDMONDS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 57.

Dosage chrome-vanadium :

H. WILLARD et P. YOUNG, *Ind. Eng. chem.*, 1928, 20, 769; 972; *Ind. Eng. chem. Anal. Ed.*, 1934, 2, 48. — H. WILLARD et R. C. GIBSON, *Ind. Eng. chem. Anal. Ed.*, 1931, 2, 88. — ZINTL et ZAIMIS, *Z. Angew. chem.*, 1928, 41, 543. — KOLTHOFF et SANDELL, *Ind. Eng. chem. Anal. Ed.*, 1930, 2, 140. — RUDOLF LANG et FRANZ KURZ, *Z. Anal. chem.*, 1931, 28, 288. — LUNDELL, HOFFMANN et BRIGHT, *Chemical Analysis of Iron and Steel*, Wiley, 1931, p. 294.

N° 47. — Vitesse des réactions d'oxydo-réduction;
par Gaston CHARLOT (28.1.43).

Les systèmes oxydo-réducteurs sont rarement réversibles. Souvent la vitesse de réaction est assez faible dans l'un des deux sens, oxydation ou réduction, pour que la réaction n'ait pratiquement pas lieu. Parfois la vitesse est nulle dans les deux sens.

La vitesse de réaction dépend de la constitution de l'oxydant, du pH, de la température, des concentrations et de la différence de potentiel oxydo-réducteur entre les corps réagissants. Elle est parfois anormalement grande avec certains ions appartenant à des systèmes réversibles. Ces systèmes peuvent agir comme catalyseurs s'ils sont réversibles et si leur potentiel est intermédiaire entre ceux des systèmes réagissants. On peut rechercher les catalyseurs par étude du potentiel d'oxydo-réduction ou au moyen d'indicateurs d'oxydo-réduction.

Les réactions « induites » s'expliquent par la formation de valences intermédiaires dont la vitesse de réaction est très grande.

En conclusion, les réactions d'oxydo-réduction ne peuvent être prévues uniquement par la connaissance des potentiels d'oxydo-réduction mais encore par celle des vitesses de réactions et des catalyseurs.

Systèmes réversibles.

On sait que le potentiel d'oxydo-réduction d'un système :



est donné par la formule

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{|\text{Ox.}|}{|\text{Red.}|} \quad (I)$$

où n représente le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, $|\text{Ox.}|$ et $|\text{Red.}|$ sont les concentrations en oxydant et en réducteur; E_0 est le potentiel normal déterminé pour chaque système. Cette formule a été établie pour des systèmes réversibles.

La connaissance des potentiels d'oxydo-réduction a une grande importance pratique car elle indique la possibilité des réactions d'oxydo-réduction. Ce potentiel est aisément déterminé au moyen d'une électrode inattaquable plongeant dans la solution à étudier.

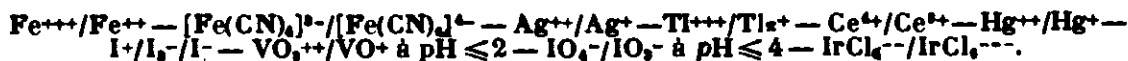
Influence des concentrations.

D'après la formule (I) E devrait théoriquement pouvoir devenir aussi grand (ou aussi petit) que l'on veut; il suffirait pour cela de rendre la concentration en réducteur (ou en oxydant) assez petite. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. On peut en donner deux raisons :

1° Il est pratiquement impossible d'obtenir une solution d'un ion parfaitement pur, complètement débarrassé de son antagoniste;

2° Les systèmes très oxydants ou très réducteurs réagissent sur les ions de l'eau et éventuellement sur l'oxygène qui s'y trouve dissous.

En fait la question ne se pose jamais ainsi. L'expérience montre que la formule n'est vérifiable expérimentalement pour les systèmes les plus parfaits qu'à partir de concentrations déjà importantes. Ces remarques peuvent être faites avec tous les systèmes considérés comme réversibles. Ils sont d'ailleurs assez peu nombreux. Citons :



Vitesse de réaction. Systèmes non réversibles.

Le plus souvent, et en particulier chaque fois qu'interviennent des ions composés, l'un des processus, oxydation ou réduction, est lent. Parfois la vitesse est si faible que la réaction n'a pratiquement pas lieu. Nous prendrons deux exemples :



Système ion sulfureux-ion sulfurique. — Ce système n'est pas réversible. Les ions sulfureux jouent bien le rôle de réducteur dans de nombreuses réactions avec un potentiel bien déterminé E pour une solution 1/10 moléculaire (1). Par contre, les ions sulfuriques ne peuvent être réduits en solution même par des réducteurs très énergétiques (Cr⁺⁺).

Le potentiel d'une solution de SO_3^{--} par la méthode habituelle est rep... cible bien... t à éta... de la concentration...

ions sulfuriques même lorsque celle-ci varie de 10^{-4} à 10^{-1} , il dépend de la concentration en ions sulfureux; il ne dépend pas du pH, sauf au-dessous de pH 7, lorsque des ions SO_3^{--} disparaissent de la solution pour donner SO_3H^- , puis SO_3H_2 . On constate que le potentiel peut s'exprimer par la formule ci-dessous qui rend compte de tous les faits que nous venons d'énumérer :

Concentration en normalité	$E = 0,33 - A \log \text{SO}_3^{--} $ à pH : > 7	A
10^{-1}	0,325	0,028
10^{-2}	0,353	0,046
10^{-3}	0,397	0,044
10^{-4}	0,441	0,025
10^{-5}	0,466	
	moyenne au lieu de 0,029 réaction (1)	0,036

N. — Les sulfites sont oxydants aussi en dithionates.



réaction qui ne fait pas intervenir les ions H^+ mais qui donnerait un coefficient A de 0,058.

Système bichromale-sels chromiques : $\text{Cr}^{++}/\text{Cr}^{+++}$. — En milieu acide les sels de brome Cr^{+++} ne sont oxydables que très lentement et leur concentration n'intervient pas dans la formule du potentiel du système non réversible :



et l'on a, à un pH donné : $E = E_0 + A \log |\text{CrO}_4\text{H}^-|$

Mais l'ion bichromique lui-même oxyde assez lentement.

Vitesse de réaction. — Le potentiel des ions bichromiques est lent à établir mais il est reproductible en milieu acide de pH $\leq 2,0$.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'iodure, celui-ci n'est pas immédiatement oxydé par le bichromate et des deux potentiels, c'est celui du système iodure-iodate qu'indique l'électrode. A mesure que l'iodure est oxydé, ce potentiel s'élève et rejoint, lorsque l'iodure a pratiquement disparu, le potentiel du bichromate.

Concentration en bichromate 1/100 normal.

Iodure ajouté : 1/1000 moléculaire.

pH : 0,60		pH : 1,20	
Potentiel	Temps	Potentiel	Temps
0,75	0	0,665	0
0,82	2 min.	0,675	3 min.
0,91	2 min.	0,68	5 min.
0,95	3 min.	0,692	15 min.
0,97	4 min.	0,702	60 min.
0,985	7 min.		
0,975	12 min.		

Influence du pH. — On voit aussi sur ces tableaux que la réaction est beaucoup plus rapide en milieu acide, elle devient pratiquement nulle à pH 2,0, elle est instantanée en milieu acide perchlorique ou chlorhydrique 5 fois normal.

Ces faits sont aisément prévisibles d'après la relation (II) car la vitesse de réaction est donnée par la relation $v = K |\text{CrO}_4\text{H}^-| |\text{H}^+|^3$; donc elle croît très rapidement avec la concentration des ions hydrogène.

Influence de la différence de potentiel. — Avec les iodures, à pH 0,6 la différence de potentiel entre les systèmes réagissants était de $1,03 - 0,65 = 0,38$. Si nous réduisons les ions CrO_4H^- par l'acide sulfureux, la différence de potentiel devient plus grande (0,60), la vitesse de réaction est augmentée :

$\text{CrO}_4\text{H}^- : 10^{-4} \text{ N}$ $\text{SO}_3^{--} : 10^{-3} \text{ N}$ pH : 3,1-3,0	
Potentiel	Temps
0,92	0
0,63	1'
66	5'
73	10'
80	15'
82	20'

La réaction est instantanée avec les réducteurs énergiques. Ainsi les sulfures ($E_0 = -0,50$) réduisent les chromates en milieu alcalin, milieu dans lequel les chromates ont en général une vitesse de réaction extrêmement faible.

Influence de la nature des corps réagissants. — Pour de mêmes conditions de concentration, de pH, de température et de différence de potentiel, la vitesse de réaction peut être beaucoup plus grande pour un certain nombre de corps (catalyseurs). Ainsi les ions ferreux réduisent plus rapidement les ions CrO_4H^- que ne le font les iodures; cependant ils sont moins réducteurs ($E_0 = 0,70$) que ceux-ci ($E_0 = 0,65$).

Cas général des systèmes oxydo-réducteurs. — Le cas le plus courant est celui qui peut être représenté par le système $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$.

Le système n'est pratiquement jamais réversible. As^{3+} n'oxyde avec une vitesse notable qu'en milieu très acide et la réaction est souvent lente; cependant on obtient un potentiel assez reproductible (1,10 à pH 0). Ainsi les iodures sont oxydés lentement en iode. Au-dessus de pH 0,5, la réaction devient extrêmement lente et n'a lieu qu'avec des corps très réducteurs.

As^{3+} est réducteur assez rapidement en milieu alcalin, $\text{pH} > 10,5$, c'est alors AsO_4^{3-} , moins rapidement de pH 10,5 à pH 5,8 car la concentration des ions AsO_4^{3-} diminue. A pH $< 5,8$ c'est AsO_2H , la réaction devient plus lente. Cependant certains catalyseurs (1°) agissent instantanément.

Facteurs qui agissent sur la vitesse de réaction.

Les exemples précédents illustrent un certain nombre de règles très générales et qui peuvent être formulées ainsi :

1° *Nature de l'oxydant.* — Les ions composés oxydent lentement, d'autant plus lentement que le corps est plus composé.

Ainsi à pH 0, l'acide hypochloreux oxyde rapidement, l'acide chloreux lentement, l'acide chlorique très lentement; quant à l'ion perchlorique, il n'est pas réductible par les moyens usuels;

2° *Influence du pH.* — Les ions composés qui sont des oxydants réagissent plus rapidement en milieu acide. Ils cessent en général d'être oxydants en milieu alcalin. C'est le cas des nitrates, chlorates, arsénates, iodates, etc...;

3° *Influence de la température.* — L'élévation de température accélère toutes ces réactions;

4° *Influence de la concentration.* — La vitesse de réaction est d'autant plus grande que la concentration est plus forte. Ainsi, certains ions qui réagissent lentement aux concentrations ordinaires peuvent présenter une vitesse de réaction appréciable en milieu très concentré : les acides sulfurique, perchlorique concentrés et chauds sont oxydants.

Au contraire, tous les systèmes, même ceux qui sont ordinairement considérés comme réversibles agissent très lentement lorsqu'ils sont suffisamment dilués. Cette concentration-limite varie suivant les cas; elle est en général de 10^{-2} , 10^{-3} ions-grammes par litre;

5° *Influence de la différence de potentiel.* — L'augmentation de la différence de potentiel entre les systèmes réagissants accélère la réaction. Ainsi ClO_4^- n'est réductible que par les réducteurs très énergiques : V^{2+} ($E_0 = -0,20$), Cr^{2+} ($E_0 = -0,40$);

6° *Influence de certains ions.* — Nous avons vu que Fe^{2+} , qui appartient au système réversible $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, réagit plus rapidement que la plupart des autres ions réducteurs sur CrO_4H^- . Il en est de même sur NO_3^- par exemple.

De même I^- , qui appartient au système réversible I_2/I^- , réduit l'acide sulfurique assez concentré à froid; Ag^+ réagit sur l'ion persulfurique en donnant Ag^{2+} , alors que les autres ions n'agissent que très lentement.

Ces corps peuvent jouer le rôle de catalyseurs;

7° *Influence de l'ionisation.* — Soit le réducteur ion sulfhydrique S^{2-} ; c'est une base assez forte qui n'existe qu'en milieu alcalin. En milieu acide SH^- et SH_2 se forment, donc la concentration des ions S^{2-} diminue et le pouvoir réducteur diminue d'après : $E_0 = -0,50 - A \log. |\text{S}^{2-}|$; mais d'autre part la vitesse de réaction diminue par suite de la diminution de la concentration.

De même les arsénites AsO_2^- réagissent rapidement en milieu alcalin et moins rapidement en milieu acide où se forme AsO_2H .

Différentes catégories de systèmes oxydo-réducteurs.

En résumé, il y a :

1° Des systèmes réversibles, tel $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans lesquels les vitesses de réaction des deux constituants sont en général très grandes;

2° Des systèmes non réversibles dont l'un des constituants n'agit que

3° Des systèmes doublement irréversibles dont les deux constituants n'agissent qu'extrêmement lentement comme $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ ou $\text{S}_2\text{O}_8^{--}/\text{SO}_4^{--}$.

Il existe tous les intermédiaires entre ces différents types.

Sensibilité des électrodes et vitesse des réactions.

La sensibilité de l'électrode de platine qui sert à déterminer le potentiel d'oxydo-réduction semble être en relation avec la vitesse de réaction.

Ainsi, les systèmes réversibles qui réagissent rapidement donnent instantanément à l'électrode de platine un potentiel très stable. Cependant, dès que les concentrations atteignent 10^{-4} ions-grammes par litre, le potentiel devient difficile à déterminer.

Les ions qui agissent plus lentement tels S O_4^{--} , $\text{Cr}^+\text{O}_4\text{H}^-$ ne donnent un potentiel stable qu'au bout d'un temps plus ou moins long, potentiel qui peut varier sous l'influence de petites quantités d'oxydant ou de réducteur.

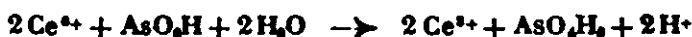
Les composés qui agissent très lentement donnent des potentiels peu stables et sans valeur.

A notre avis, pour qu'un potentiel d'oxydation ait une signification pratique, il doit remplir la condition suivante : si à la solution d'un oxydant (ou d'un réducteur) on ajoute une petite quantité de réducteur (ou d'oxydant) le potentiel doit revenir au bout d'un temps mesurable, moins d'une heure par exemple, à sa valeur primitive. En un mot, ceci correspond à une réaction pas trop lente. Le même résultat peut être obtenu en trempant l'électrode dans une solution réductrice (ou oxydante) puis en la lavant ensuite à l'eau; une partie du réducteur demeure adsorbée à la surface de l'électrode.

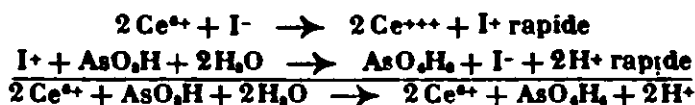
Catalyse.

Nous avons vu que lorsqu'un oxydant (ou un réducteur) réagit lentement sur la plupart des ions réducteurs (ou oxydants) on peut cependant trouver souvent certains corps appartenant à des systèmes réversibles qui agissent plus rapidement.

Oxydation de l'acide arsénieux. — En milieu acide normal, le cérium tétravalent (et aussi l'ion permanganique) agit lentement sur l'acide arsénieux AsO_3H . Cependant les potentiels d'oxydo-réduction sont assez différents $E_0\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1,45$. Le potentiel de l'acide arsénieux, difficile à déterminer, est inférieur à 0,6. Les ions Ce^{4+} agissent rapidement dans la plupart de leurs réactions. L'acide arsénieux AsO_3H , par contre, réagit lentement en milieu acide, sauf sur quelques corps comme le chlorure d'iode (I^+). Une trace d'iode pourra servir de catalyseur à l'oxydation de l'acide arsénieux par les ions cériques :



En effet on a les réactions :

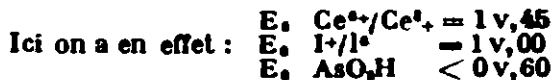


La réaction globale devient alors rapide.

Cet exemple met en évidence les deux conditions nécessaires que doit remplir tout système susceptible de jouer le rôle de catalyseur :

1° Le système catalyseur est réversible, il agit rapidement par ses deux composés;

2° Son potentiel est intermédiaire entre ceux des systèmes qui doivent réagir.



Ceci nous guide pour la recherche des catalyseurs.

Influence d'un catalyseur sur la mesure du potentiel.

Lorsqu'un composé donne un potentiel peu défini, l'addition d'un catalyseur provoque, à la suite de la réaction rapide, l'apparition d'un potentiel bien défini qui correspond au système du catalyseur en équilibre avec le système étudié.

Exemple. — Une solution d'acide arsénieux $\frac{1}{10}$ normale en milieu acide chlorhydrique normal donne un potentiel non reproductible, par exemple 0,9. L'addition de chlorure d'iode ($E = 1,00$) en quantité telle que sa concentration soit

de 10^{-4} ions-grammes par litre *abaisse* en quelques instants le potentiel 0,63. Ce potentiel, qui appartient au système $1^{\circ}/1^{-}$ résultant de la réaction de As^{3+} sur I^{-} , reste stable au cours d'une oxydation de l'acide arsénieux par le permanganate, par exemple.

Recherche des catalyseurs.

1° On peut donc rechercher les catalyseurs par observation du potentiel d'oxydo-réduction.

Exemples. — Le potentiel apparent du thiosulfate étant de 0,40; l'addition d'ions Cu^{2+} l'abaisse à 0,34. Les ions cuivriques catalysent donc les réductions par les thiosulfates.

L'acide hypophosphoreux a, en milieu Cl H normal, un potentiel apparent non stable de, par exemple, 0,6. L'addition d'un sel de palladium divalent l'abaisse rapidement à 0,00, l'hydrogène se dégage par réduction des ions H^{+} ;

2° On peut aussi se servir d'indicateurs d'oxydo-réduction.

Exemple. — On sait que l'indicateur d'oxydo-réduction o-phénanthroline ferreuse (« ferroïne ») rouge est oxydé en o-phénanthroline ferrique (« ferriïne ») bleu pâle à 1,15 en milieu sulfurique normal. L'acide arsénieux ne réduit la ferriïne qu'avec une vitesse de réaction pratiquement nulle. L'addition d'une trace de chlorure d'iode détermine l'apparition immédiate de la coloration rouge de la ferroïne. Ce phénomène a été signalé par H. Lang (2).

Autre exemple. — Les hypophosphites en présence de Pd^{2+} réduisent le bleu de méthylène.

Réactions induites.

Prenons l'exemple de la réduction de l'ion bichromique CrO_4H^{-} . La recherche de catalyseurs au moyen d'indicateurs d'oxydo-réduction nous a amené à refaire une expérience déjà faite par R. Lang (2) et qui est bien connue de ceux qui effectuent des dosages par le bichromate avec la diphénylamine sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction. CrO_4H^{-} de concentration $\frac{1}{1.000}$ moléculaire en milieu sulfurique normal n'oxyde pas la diphénylamine sulfonée, l'addition de Fe^{2+} , AsO_4H déclanche l'oxydation avec virage au violet. De même avec la ferroïne.

L'explication donnée par Lang est la suivante : Cr^{6+} est réduit en Cr^{3+} en passant par Cr^{4+} , lequel est très oxydant. En vérité le potentiel de Cr^{4+} ne peut être plus élevé que celui de Cr^{3+} mais sa vitesse de réaction est beaucoup plus grande, ce qui explique le phénomène. On n'a pas affaire à une catalyse proprement dite car lorsque Fe^{2+} est disparu l'oxydation de la diphénylamine sulfonée s'arrête, mais cependant on a augmenté la vitesse d'oxydation de l'indicateur.

I. M. Kolthoff (3) appelle ces phénomènes réactions induites.

Prévision des réactions d'oxydo-réduction.

Il ne suffit pas de connaître les potentiels d'oxydo-réduction pour prévoir les réactions correspondantes. Ceci ne suffit que dans le cas assez peu fréquent des réactions réversibles.

Dans les autres cas, la courbe de potentiel en fonction du pH doit être accompagnée d'indications sur la vitesse de réaction à chaque pH et, en outre, comporter l'indication des catalyseurs.

(1) M^{me} D. BÉZIER, *Bull.*, 1942, 9, 672. — (2) R. LANG, *Mikrochem. Acta*, 1938, 3, 113; 1938, 3, 116.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'École de Physique et de Chimie industrielles.

N° 48. — Pouvoir oxydant de l'ion persulfurique et de l'ion Ag^{++}
Titrimétrie des persulfates; par Gaston CHARLOT (28.1.43).

Le potentiel d'oxydo-réduction apparent de l'ion persulfurique ne permet pas de prévoir ses propriétés oxydantes. Son potentiel réel est supérieur à 2 volts à pH 0 mais les persulfates réagissent très lentement sur la plupart des réducteurs, plus rapidement sur Ag^{+} en donnant l'ion Ag^{++} , ce qui permet de catalyser les réactions d'oxydation par l'ion persulfurique.

Le potentiel du système Ag^{++}/Ag^{+} en fonction du pH a été étudié.
La catalyse par l'ion Ag^{+} permet une titrimétrie rapide et précise des persulfates par réduction au mo en des io s ferreux.

On sait que les persulfates sont des oxydants parfois très énergiques; aucun oxydant usuel ne permet d'oxyder les sulfates en solution et pour réaliser cette opération on a recours à l'électrolyse. On sait depuis longtemps (1) que les persulfates permettent en présence d'ions argent fonctionnant comme catalyseur, l'oxydation des ions Mn^{++} , Ce^{++} , Cr^{++} respectivement en MnO^- , Ce^{++} , CrO_4H^- . Nous nous sommes proposé de préciser ces propriétés oxydantes au moyen de la mesure des potentiels d'oxydo-réduction.

Vitesse d'oxydation par l'ion persulfurique.

Nous avons vu dans le mémoire précédent que la plupart des ions composés (contenant des atomes d'oxygène) agissent lentement comme oxydants, d'autant plus lentement que l'ion est plus complexe. La vitesse de réaction peut être accrue par augmentation des concentrations, par diminution du pH, par élévation de la température, par augmentation de la différence entre les potentiels des systèmes réagissants. Nous allons voir que dans le cas de l'ion persulfurique, la vitesse reste souvent faible malgré la mise en jeu de ces différents facteurs.

Potentiel d'oxydo-réduction de l'ion persulfurique.

Le système oxydo-réducteur est le suivant :

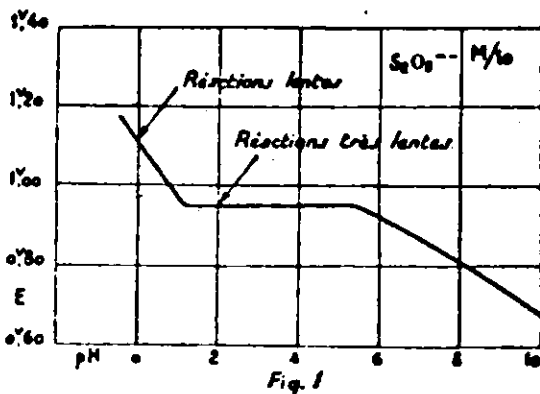


L'acide persulfurique est un acide fort, on a donc toujours l'ion $S_2O_8^{--}$ en solution.

Le système ne semble pas réversible, c'est donc en principe la formule d'oxydo-réduction suivante que l'on a :

$$E = E_0 + A \log |S_2O_8^{--}|$$

Si l'on cherche à déterminer le potentiel d'oxydation d'une solution 1/10 moléculaire de persulfate de sodium par les moyens habituels, on obtient une courbe en fonction du pH représentée figure 1. Ce potentiel est à peu près reproductible; Thiesse a obtenu des résultats peu différents de ceux-ci (2). On voit sur cette courbe que le potentiel monte rapidement en milieu très acide, ce qui est le cas général, puis il est constant de pH 1,0 à pH 5,5, ce qui paraît correspondre à la relation (I) dans laquelle n'interviennent pas d'ions H^+ ; enfin, au-dessus de pH 5,5, l'oxygène dissous dans l'eau impose son potentiel.



Cependant, ce potentiel a peu de valeur. Une trace de réducteur impose son propre potentiel et le persulfate ne réagit que lentement.

Exemple. — Dans une solution de persulfate de sodium 1/10 moléculaire de pH 5,4 ($E = 0,95$) ajoutons un peu d'iode. L'oxydation est lente et le potentiel devient celui du système I_2/I^- : pour une concentration en ions I^- de 10^{-4} $E = 0,71$; pour $|I^-| = 10^{-3}$ $E = 0,64$. Ensuite le potentiel remonte très lentement au fur et à mesure de l'oxydation.

Les mêmes remarques peuvent être faites en milieu très acide où, cependant, les réactions sont plus rapides.

Catalyseurs.

Nous avons recherché les ions qui réagissent plus rapidement sur l'ion persulfurique et qui, par conséquent, donnent rapidement un potentiel stable correspondant aux produits de leur oxydation. Étant donné le potentiel vraisemblable-

ement très élevé du persulfate, la réaction pourra déterminer une augmentation du potentiel apparent. On pourra donc rechercher les catalyseurs par l'un des deux procédés suivants :

1° Au moyen de la mesure du potentiel que l'on détermine dans une solution de persulfate à laquelle on ajoute les corps à essayer;

2° Plus commodément au moyen d'indicateurs d'oxydo-réduction qui, par leur virage, montrent l'élévation du potentiel. Ainsi, l'orthophénanthroline ferreuse (3) en milieu sulfurique normal vire du rouge au bleu pâle à 1,15. Le persulfate détermine son virage au bout d'un temps assez long. L'essai consiste à introduire les corps à essayer dans des solutions de persulfate contenant l'indicateur; on dispose, par exemple, une série de tubes à essais contenant la même solution et l'on ajoute une goutte de la solution à essayer; on note le temps au bout duquel l'indicateur vire. L'essai est ainsi très rapide.

Nous avons principalement essayé les ions appartenant à des systèmes réversibles, par conséquent susceptibles de réagir plus rapidement. On constate ainsi que l'ion Ag^+ entraîne la décoloration rapide de l'o-phénanthroline ferreuse. L'acide osmique, Os^{4+} réagit beaucoup plus lentement, puis loin derrière Cu^{2+} , puis Ni^{2+} , puis V^{5+} , puis Au^{3+} (ou les ions réduits correspondants).

Oxydation des ions argent par les persulfates.

La vitesse d'oxydation des ions Ag^+ a été suivie par mesure du potentiel d'oxydo-réduction. Quelques résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous :

I		II			III		
$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ M/100 NO_3Ag M/100 NO_3H 6 N		$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ M/100 NO_3Ag M/1000 milieu neutre			$\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ M/10 NO_3Ag M/100 milieu légèrement tamponné		
Temps	Potentiel	Temps	Potentiel	pH	Temps	Potentiel	pH
0	1,27	0	0,95	5,6	0	1,16	1,00
1 min.	1,60 solution jaune	5 min.	1,16	4,0	1 min.	1,40	1,00
2 min.	1,63	10 min.	1,32	3,3	6 min.	1,65	0,95
4 min.	1,67	30 min.	1,41	3,0	9 min.	1,70	0,90
6 min.	1,068 solution brune	1 heure	1,55	précipité noir	15 min.	1,75	0,90
1 heure	1,81 solution noire			2,0			
24 heures	1,81						
48 heures	1,79						

Ces résultats peuvent s'expliquer ainsi :

Tableau I. — La réaction d'oxydation des ions argent :



est lente et le potentiel monte peu à peu; au fur et à mesure la solution se colore. Ag^{++} très oxydant réagit lentement sur l'eau avec dégagement d'oxygène :



d'autant plus rapidement que sa concentration est plus élevée. Il arrive donc un moment où le potentiel se stabilise. Enfin quand la concentration en persulfate diminue notablement, le potentiel commence à baisser car la vitesse de formation de Ag^{++} décroît et sa vitesse de disparition reste sensiblement constante.

Tableau II. — L'ion Ag^{++} , beaucoup plus acide que Ag^+ donne de l'hydroxyde $\text{Ag}(\text{OH})_2$, (ou de l'oxyde Ag_2O) déjà en milieu très acide :



$\text{Ag}(\text{OH})_2$ est peu soluble, c'est un précipité noir.

La formation d'hydroxyde provoque la libération d'ions hydrogène et le milieu devient plus acide, la solubilité de Ag^{++} devient alors plus grande et le potentiel donné par la formule :

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{[\text{Ag}^{++}]}{[\text{Ag}^+]}$$

s'élève, même lorsqu'il s'est déjà formé un précipité visible.

Sur le tableau III on voit que l'augmentation de la concentration a permis d'accélérer la marche du phénomène.

Système oxydo-réducteur Ag^{++}/Ag^+ .

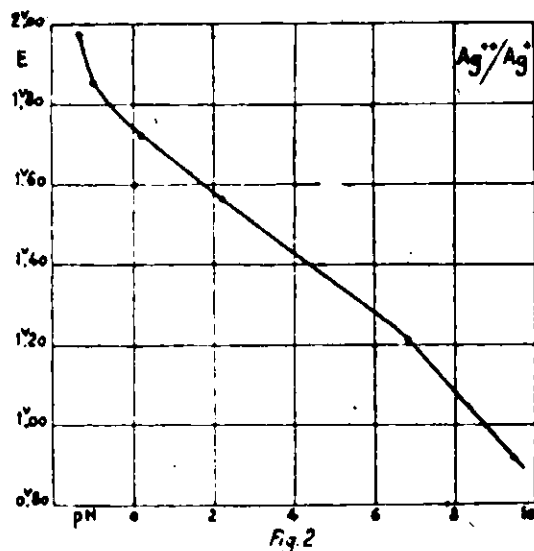
Le potentiel de ce système a été étudié en milieu acide ainsi que la constitution des composés et des complexes correspondants par Noyes et ses collaborateurs (4). Les auteurs ont trouvé pour valeur du potentiel normal du système 2,00 en milieu perchlorique 4 N.

Les déterminations que nous avons décrites dans les tableaux précédents ont été répétées en différents milieux dont le pH a été fixé par des mélanges tampons



à la température de 20°. Le pH a été mesuré à l'électrode de verre à 0,05 unité près. Ag^{++} a été titré approximativement en présence du persulfate en excès au moyen d'une solution titrée de fer ferreux avec l'*o*-phénanthroline ferreuse comme indicateur; Ag^{++} réagit instantanément, $S_2O_8^{--}$ lentement, ceci en milieu peu acide. Les solutions contenaient en général de grandes quantités de sels dus aux mélanges tampons, par conséquent les potentiels trouvés n'ont qu'une valeur indicative ($\pm 0,10$) résultats très suffisants pour leur utilisation en chimie.

Les résultats sont représentés sur la figure 2 pour des solutions contenant des quantités à peu près équivalentes d'argent divalent produit et d'argent monovalent dissous.



Potentiel d'oxydo-réduction du système Ag^{++}/Ag^+ .

En milieu très acide, ClO_3H 10 N ou NO_3H 12 N, Ag^{++} est détruit.

Remarque. — La relation du produit de solubilité (Ag^{++}) $(OH^-)^2 = s$ qui entraîne

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{1}{[OH^-]^2} = A - 0,116 \text{ pH}$$

est sensiblement vérifiée de pH 0 à pH 3.

Catalyse de l'oxydation par les persulfates.

Le potentiel d'oxydation des persulfates est, d'après ce qui précède, plus élevé que celui du système Ag^{++}/Ag^+ . Il ne peut se mettre en équilibre avec ce dernier par suite de la précipitation de Ag_2O . Les persulfates sont donc extrêmement oxydants mais leur vitesse d'oxydation est très faible.

On peut catalyser leurs réactions au moyen de l'ion Ag^+ . La catalyse n'est pas très bonne car si Ag^{++} agit très rapidement comme oxydant (système réversible Ag^{++}/Ag^+), la réoxydation de Ag^+ par le persulfate reste assez lente. On améliore le résultat en agissant sur les facteurs suivants : élévation de la température; on opère en milieu très acide, nitrique, sulfurique ou perchlorique (mais non chlorhydrique car les ions Cl^- sont oxydés et, d'autre part, ils précipitent Ag^+). On peut, en particulier, réaliser ainsi les oxydations suivantes :

	Persulfate seul	Persulfate + Ag^+
Mn^{++}	MnO_2	MnO_4^-
Ce^{++}	—	Ce^{++}
Cr^{++}	—	CrO_4H^-
Pb^{++}	—	PbO_2
C_2O	—	CO_2

Recherche des persulfates.

Réaction. — La solution de persulfate fait virer l'o-phénanthroline ferreuse du rouge au bleu pâle en présence d'ions Ag^+ en milieu acide.

Réactifs. — o-phénanthroline ferreuse : 0,7 g de Fe SO_4 , 7 H_2O . — 1,5 g d'o-phénanthroline — 100 cm³ d'eau.

Le réactif est préparé par addition d'une goutte d'o-phénanthroline ferreuse à 10 cm³ d'acide sulfurique deux fois normal.

Essai. — A 5 cm³ de la solution neutre ou acide à essayer, ajouter 5 gouttes de nitrate d'argent 1/10 normal et 1-2 gouttes de réactif.

Le virage du rouge à l'incolore a lieu d'après les concentrations :

10 ⁻³	en 30 secondes
10 ⁻²	1'
10 ⁻¹	2'

Ions gênants. — Les oxydants énergiques MnO_4^- , Ce^{4+} , NO_3H concentré donnent la même réaction. Les anions qui précipitent Ag^+ , en particulier Cl^- , gênent. Ajouter alors un excès suffisant d'ions Ag^+ .

Titrimétrie des persulfates.

Les méthodes habituelles utilisent la réduction à chaud soit par l'acide oxalique, soit par le fer ferreux, soit par le chlorure titanéux, etc. Tous ces dosages sont ennuyeux car ils nécessitent dans les deux premiers cas un chauffage prolongé; on doit opérer à l'abri de l'air dans les deux derniers cas.

Vitesse d'oxydation des sels ferreux. — La vitesse d'oxydation peut être suivie par mesure du potentiel. Elle est trop lente pour permettre un dosage; mais en présence d'ions Ag^+ la réaction devient rapide et le dosage devient possible.

Mode opératoire. — Peser 0,5 g environ du persulfate à analyser; le dissoudre dans 50 cm³ de sulfate ferreux titré 1/10 normal en milieu sulfurique normal; ajouter à peu près 20 cm³ de nitrate d'argent environ 1/10 moléculaire; attendre 15 minutes. Titrer ensuite l'excès de fer ferreux par l'une des méthodes connues, par exemple par le bichromate en présence de diphénylamine sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction.

L'analyse d'un persulfate de sodium parfaitement pur nous a donné le résultat à 0,2 0/0 près, limite de précision des dosages volumétriques habituels.

La méthode présente a donc sur la plupart des procédés usuels l'avantage de a rapidité et de la précision.

H. MARSHALL, *Z. anal. Chem.*, 1904, 48, 418. — F. IEBOTSON et U. HOWDEN, *Chem. news*, 1904, 90, 820. — (1) A. PINKUS et L. RAMAKER, *Bull. Soc. chim. belge*, 1932, 41, 529. — A. TRAVERS, *Comptes rendus*, 1926, 182, 972. — I. M. KOLTHOFF, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1935, 7, 212. — (2) THIESSE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 604. — (3) WALDEN, HAMMETT et CHAPENAU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 3908; 1933, 55, 2649. — WALDEN, HAMMETT et EDMONDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 57; 1934, 56, 1093. — (4) A. NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1326.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'École de Physique et de Chimie industrielles.

N° 49. — La préparation des monoalcoyl- et des dialcoylaminoéthanolis. — Étude d'un nouveau type de savons inversés; par P. RUMPF et M^{lle} R. KWASS (20.2.43).

Recherches sur les composés du type $\text{RR}'\text{N}(\text{CH}_2)_r\text{OH}$, pour $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ou $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ et pour $\text{R}' = \text{R}$ ou H. L'alcoylation de la monoéthanolamine par des halogénures aliphatiques à longue chaîne a été mise au point dans des conditions qui permettent d'obtenir à volonté un excellent rendement en amines secondaires ou en amines tertiaires, douées, les unes et les autres, de propriétés émulsives remarquables. Seuls les chlorhydrates d'amines secondaires sont suffisamment solubles dans l'eau pour donner des mousses.

Dans une récente communication (1), l'un de nous a décrit la préparation et les propriétés de quelques acides monoalcoyl- et dialcoylaminoéthylsulfoniques. Les difficultés rencontrées, après alcoylation directe de la taurine, lors de la séparation de composés mono- et disubstitués à l'azote par de très longues chaînes aliphatiques, nous ont conduit à envisager la préparation de ces acides amino-sulfoniques à partir des mono- et des dialcoylaminoéthanolis correspondants



dont l'isolement et la purification s'effectuent aisément par distillation. Nous nous proposons de remplacer successivement l'hydroxyle par un atome de chlore (ou de brome) et par un groupement sulfonique, selon un procédé analogue à celui qui a été indiqué par F. Cortese (2) pour l'obtention de la taurine elle-même. Le présent travail concerne la préparation et l'étude de quelques-uns des aminoalcools utilisables comme matières premières.

On connaît depuis longtemps des dérivés de la monoéthanolamine alcoylés ou aralcoylés à l'azote. Gabriel et Stelzner (3), G. Gabel (4) ont eu respectivement des rendements de 30 et 25 0/0 en amines hydroxylées secondaire et tertiaire, par action de l'oxyde d'éthylène sur la monobenzyl- et sur la dibenzylamine. Un mode opératoire analogue a fourni à Matthes (5) les méthyl-, éthyl-, ... hexyl-, heptyl-aminoéthanol, séparables par distillation des alcoylaminodiéthanol obtenus simultanément. On peut évidemment remplacer l'oxyde d'éthylène par la chlorhydrine du glycol en milieu alcalin (6) (7).

Comme nous désirions surtout obtenir rapidement les alcoylaminoéthanol de masse moléculaire élevée, encore inconnus, nous avons préféré mettre au point la préparation de ces bases, à l'état pur, par alcoylation directe de la monoéthanolamine : contrairement à ce qui a lieu pour les homologues inférieurs, dans le cas de chaînes à très grand nombre d'atomes de carbones, les points d'ébullition de



diffèrent plus que ceux de :



L'alcoylation d'éthanolamines n'avait guère été utilisée jusqu'ici que pour la fabrication des amines tertiaires qui sont obtenues avec la plus grande facilité (8) ; les brevets de l'I. G. (9) et de O. Eisleb (10) concernent l'alcoylation de la monoéthanolamine (avec un rendement qui peut atteindre 90 0/0, en présence d'un carbonate alcalin), mais envisagent seulement les composés diaralcoylés du type du dibenzyl-aminoéthanol.

L'action d'une molécule de bromure d'alcoyle sur une molécule d'éthanolamine, après addition d'un réactif capable de fixer l'acide bromhydrique formé, nous a donné surtout le dérivé trisubstitué à l'azote, à côté d'aminoéthanol inaltéré. Et même si on chauffe vers 130°, *sans solvant*, du bromure de cétyle (1 mol.) avec un excès (5 mol.) d'éthanolamine, on obtient, après distillation du mélange sous une pression de l'ordre de 1 mm de mercure, un poids d'amine tertiaire supérieur au double de celui de l'amine secondaire formée simultanément. Les deux amines et leur mélange permettent de préparer des émulsions d'une stabilité remarquable en milieu acide. Les solutions du chlorhydrate de l'amine secondaire moussent fortement. Les sels de l'amine tertiaire sont trop peu solubles dans l'eau pour fournir des mousses, mais constituent de remarquables agents émulsifs.

A la suite de ces observations, nous avons déterminé successivement les conditions qui favorisent un rendement élevé en amines β -hydroxylées secondaires ou tertiaires, hexylées, benzylées, dodécylées ou hexadécylées. La confrontation des propriétés des produits obtenus montre l'influence des groupements fixés à l'azote. Leurs études physico-chimique et physiologique sont en cours. Les chlorhydrates de dérivés monosubstitués à longue chaîne, mélangés entre eux, paraissent appelés à devenir une excellente matière première pour *savons inversés* : dans ce cas, l'action d'un excès d'éthanolamine, en milieu homogène, sur les halogénures d'alcoyles, s'est révélé être un mode de préparation rapide et relativement peu onéreux, nettement préférable aux méthodes indirectes, proposées antérieurement (11) (12).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dibenzylaminoéthanol. — On chauffe à reflux, au bain-marie, pendant env. 12 heures, 126,5 g (1-mol.) de chlorure de benzyle et 30,5 g (0,5 mol.) d'éthanolamine, avec 100 cm³ de benzène. Puis on ajoute 50 cm³ de lessive de soude décanormale, on chasse l'eau, au bain d'huile, en facilitant son départ par un entraînement au moyen de benzène, et on chauffe encore 12 h. Le mélange, rendu à nouveau alcalin par 1/2 mol. de soude, est repris par l'eau et épuisé à l'aide de benzène. Après départ de ce solvant, deux rectifications dans le vide n'ont pas fourni d'aminoalcool monobenzylé mais 23 g de chlorure de benzyle inaltéré et 73 g de dibenzylaminoéthanol. $E_b_{760} = 220^\circ\text{--}225^\circ$. $F = 46^\circ$ (48° après recristallisation dans l'alcool méthylique). Rt : 60 0/0 par rapport à l'éthanolamine, 72 0/0 par rapport au chlorure de benzyle non récupéré. Les queues renferment de petites quantités d'un produit, moins volatil encore, qui est probablement l'éther benzylique de l'alcool dibenzylaminé.

En présence de la quantité d'alcool éthylique strictement suffisante pour que le mélange soit homogène à chaud, le rendement n'atteint que 53 0/0, à cause de

la formation d'une vingtaine de grammes d'oxyde mixte de benzyle et d'éthyle.

Monobenzylaminoéthanol. — Pour avoir un bon rendement en amine secondaire, il faut mettre en jeu un excès d'éthanolamine (4 mol. pour 1 d'halogénure) et travailler en milieu homogène (addition de 75 cm³ d'alcool par mol. d'halogénure). On introduit prudemment l'halogénure dans l'éthanolamine et l'alcool. Le mélange s'échauffe spontanément jusqu'à ébullition. Quand la réaction est calmée, on laisse bouillir à reflux, comme précédemment. Après reprise par une lessive alcaline étendue et épuisement au moyen de benzène, nous avons obtenu finalement 102 g de monobenzylaminoéthanol ($E_{b,1} = 164^\circ$. $R_t = 67,5$ 0/0 par rapport au chlorure de benzyle) et 18 g de dibenzylaminométhanol ($R_t : 15$ 0/0). La distillation des têtes et de la solution aqueuse permet de récupérer 140 à 150 g de monoéthanolamine anhydre, utilisable dans une opération suivante.

Dihezylaminoéthanol. — $C_{14}H_{21}ON$. En opérant exactement comme pour le dérivé dibenzylé, nous avons eu, dans ce cas aussi, par rapport à l'éthanolamine, un R_t de 60 0/0 en produit pur. $E_{b,1} = 158^\circ-159^\circ$. Pas de mousses en milieu acide, contrairement à ce qui a lieu pour le monododécylaminoéthanol, isomère.

Monohexylaminoéthanol. — Même mode opératoire que dans le cas du dérivé monobenzylé. La quantité d'alcool peut être réduite à 60 cm³ par mol. de bromure d'hexyle normal ($E_b = 150^\circ-152^\circ$). Nous n'avons observé, dans ces conditions, que la formation de quantités négligeables d'amine tertiaire et le R_t a atteint 73 0/0 pour l'amine secondaire. $E_{b,1} = 121^\circ-122^\circ$.

Didodécylaminoéthanol. — $C_{26}H_{51}ON$. L'alcoylation en milieu hétérogène, selon le mode opératoire indiqué dans les cas précédents, entraîne la formation d'une quantité importante d'un liquide de point d'ébullition très élevé, éther analogue à celui qui a été signalé dans la réaction de l'éthanolamine avec un excès de chlorure de benzyle.

Si on ajoute, au contraire, au lieu de benzène, 600 cm³ d'alcool pour 1/2 mol. d'éthanolamine et si on introduit le bromure, par moitiés, au début du chauffage et après la première alcalinisation, le rendement en produit cherché atteint 60 0/0 ($E_{b,1,2} = 215^\circ-225^\circ$. Consistance pâteuse. Fusion limpide vers 60°). Le reste est constitué par un peu d'oxyde de lauryle et d'éthyle et surtout par un mélange des amine secondaire et tertiaires dont le chlorhydrate mixte fournit de solides émulsions avec l'eau et un solvant organique.

Dodécylaminoéthanol. — $C_{12}H_{25}ON$. A partir de 100 g de bromure de lauryle, chauffé dans 300 cm³ d'alcool avec 122 g d'éthanolamine, nous avons obtenu 63 g. ($R_t : 69$ 0/0) d'amine secondaire pure ($F = 45^\circ$. $E_{b,1} = 182^\circ-184^\circ$) et environ 20 g de son mélange avec l'amine tertiaire. Le chlorhydrate de dodécylaminoéthanol donne des solutions aqueuses concentrées limpides et des mousses d'une grande stabilité.

Hexadécylaminoéthanol. — $C_{16}H_{33}ON$. Pour 1/3 de molécule de bromure d'hexadécyle et 5/3 de molécule d'éthanolamine, nous avons employé 1.550 cm³ d'alcool qui ont pu être récupérés en majeure partie, après alcalinisation au moyen de soude décanormale. Le R_t en amine secondaire pure atteint 65 0/0 ($F = 55^\circ$. $E_{b,1} = 217^\circ-222^\circ$). Le chlorhydrate pur n'est guère soluble que dans l'eau chaude.

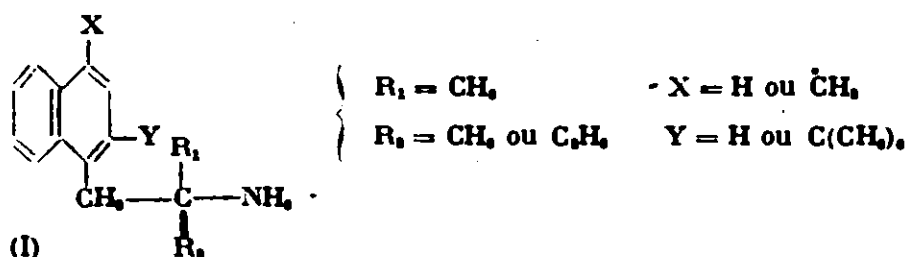
(1) P. RUMPF, C. R., Paris, 1941, 212, 83-6. — (2) F. CORTESE, J. am. chem. Soc., 1936, 58, 191-2. — (3) S. GABRIEL et R. STELZNER, Ber., 1896, 29, 2385. — (4) G. GABEL, Bull. Soc. chim. Fr., 1934 [5], 1, 1006-10. — (5) H. MATTHES, Ann. chem., 1901, 315, 104-37. — (6) L. KNORR, Ber., 1889, 22, 2088; L. KNORR, W. SCHMIDT, Ber., 1898, 31, 1072-7. — (7) E. WEDEKIND, E. BRUCH, Ann. Chem., 1929, 471, 73-112. — (8) I. C. SOMMERVILLE, Brevets U. S. A. 1.836.047 et 1.836.048. — (9) I. G. FAREEN, Brevet français 718.398, 8 juin 1931. — (10) O. EISLEB, Brevet U. S. A. 1.949.247, 24 février 1934. — (11) J. S. PIERCE, J. am. chem. Soc., 1928, 50, 241-4. — (12) S. D. GOLDBERG et W. F. WHITMORE, J. am. chem. Soc., 1937, 59, 2280-2.

(Institut de Chimie de Paris,
Laboratoire de Perfectionnement.)

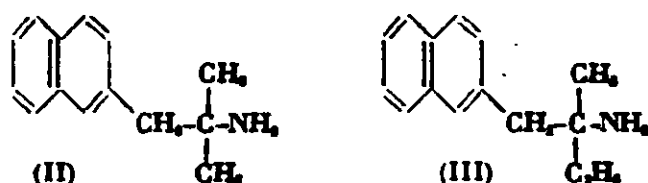
N° 50. — Sur la synthèse de quelques amines arylaliphatiques dérivées du β -méthyl-naphtalène; par MM. Paul CAGNIANT et BUU-HOI (1.3.43).

Poursuivant l'étude systématique des amines arylaliphatiques α,α -disubstituées, les auteurs décrivent la préparation et les principaux caractères de plusieurs amines synthétisées en partant de la β -méthyl-naphtaline utilisée comme matière première. Ces amines possèdent des propriétés anesthésiques remarquables.

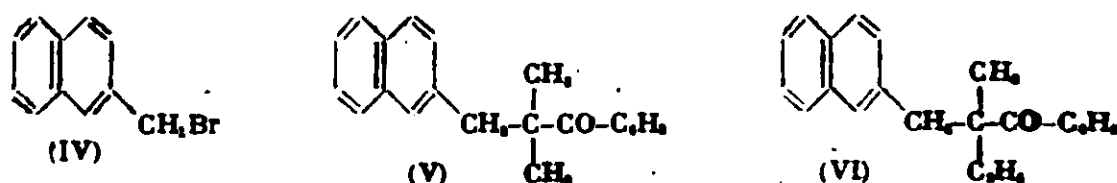
Au cours d'une série de recherches effectuées en collaboration avec M. Ch. Mentzer (1), nous avons effectué la synthèse d'un certain nombre d'amines de formule générale (I). Certains de ces corps, dont l'étude physiologique complète est effectuée par M. le professeur Gley, ont révélé des qualités biologiques intéressantes, en particulier un pouvoir anesthésique local parfois intense et dont l'ordre de grandeur



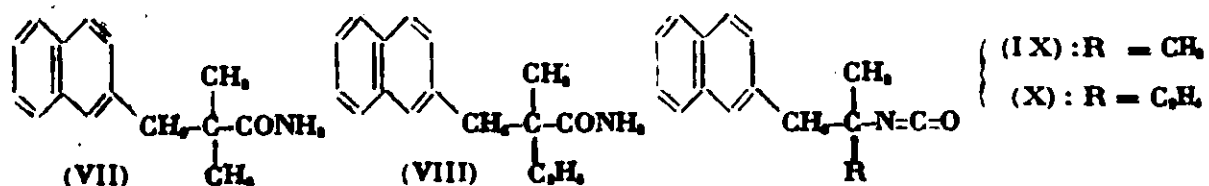
pensé qu'il était utile de poursuivre la synthèse d'amines naphthaléniques analogues en vue de se faire une idée de l'influence des substitutions et de la position de ces substitutions sur les propriétés physiologiques. En particulier, on sait que, du point de vue chimique, les 2 positions α et β du noyau naphthalénique sont tout à fait dyssemblables, à la fois comme réactivité et comme nature des réactions. Cette dyssemblance chimique entraîne des différences de propriétés physiologiques entre les dérivés α et β , par exemple entre les naphthols α et β , ou les naphtylamines α et β . Nous avons donc préparé cette fois-ci tout d'abord la (α,α -diméthyl)- ω -2-naphtyléthylamine (II) et la (α -méthyl- α -éthyl)- ω -2-naphtyléthylamine (III). Ces



corps ont été synthétisés selon la méthode habituelle, à partir du β -méthyl-naphthalène. Ce corps a été traité par le brome à haute température à la lumière de l'arc électrique, selon la méthode de F. Mayer et A. Sieglitz (2), ce qui fournit, avec de bons rendements, le β -bromométhyl-naphthalène (IV). Ce dérivé est condensé

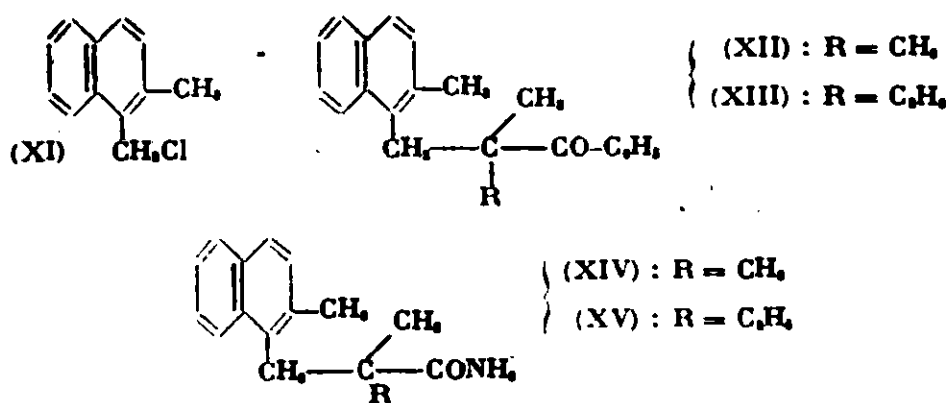


avec l'isopropyl-phényl-cétone (sodée à l'amidure de Na) en la cétone (V) et avec l'éthyl-propiophénone en la cétone (VI). Ces 2 cétones, traitées par NH_2Na , subissent une coupure normale qui conduit aux amides (VII) et (VIII), lesquelles sont dégradées

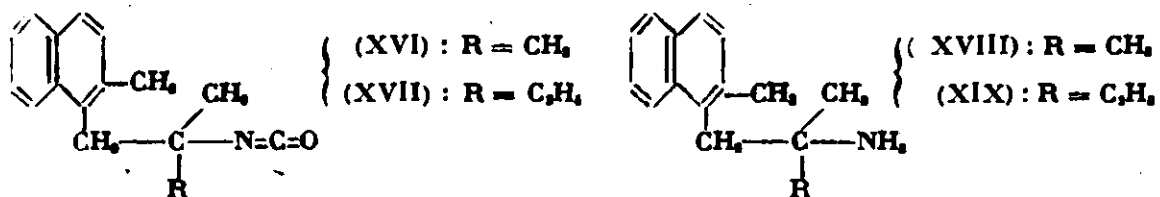


dées par l'hypobromite de sodium en les isocyanates (IX) et (X), lesquelles s'hydrolysent avec la plus grande facilité en amines (II) et (III).

Au cours de nos recherches sur les acénaphthènes et les phénalanes (3), nous avons pu nous rendre compte de l'intérêt que présente le chlorométhyle du β -méthyl-naphthalène (XI) pour la synthèse. Cette fois-ci, nous avons condensé ce corps (dont

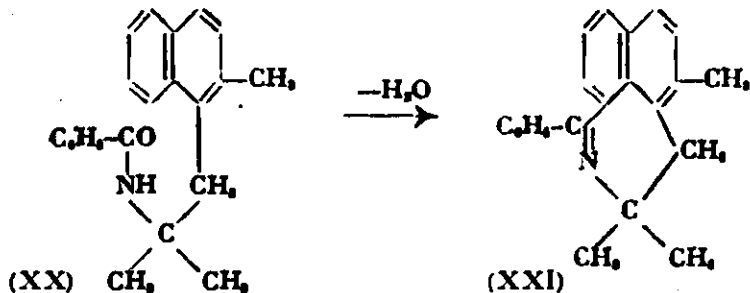


la préparation est très facile, beaucoup plus facile que celle du chlorométhyl-naphtalène) avec l'isopropyl-phényl-cétone et l'éthyl-propionophénone sodées. Les cétones (XII) et (XIII) ainsi obtenues sont transformées exactement comme dans les cas précédents en amides (XIV) et (XV), lesquelles sont dégradées ensuite en isocyanates (XVI) et (XVII), dont l'hydrolyse conduit finalement aux amines (XVIII) et (XIX):



Quelques-unes des amines que nous avons ainsi obtenues possèdent bien, comme on s'y attendait, une activité anesthésique locale. Par exemple, le corps (III) possède une activité comparable à celle de la cocaïne, avec toutefois une action plus prolongée. Au point de vue chimique, elles présentent comme particularité le peu de solubilité de leurs chlorhydrates dans l'eau; ce fait entraîne une certaine stabilité de ces sels vis-à-vis des lessives alcalines, stabilité qui pourrait peut-être s'expliquer également par l'empêchement stérique. Au cours de leur préparation, nous avons pu observer en outre la formation d'urées dans l'hydrolyse des isocyanates. Cette déviation intempestive de la réaction peut être évitée en grande partie si on prend certaines précautions, la meilleure technique consistant à verser l'isocyanate dans une liqueur d'acide chlorhydrique concentré chaude, en remuant constamment.

On sait que les dérivés benzoylés des ω -phényl- ou ω -naphtyl-éthylamines peuvent être cyclisés en isoquinoléines. Il était intéressant de regarder si une cyclisation analogue est possible lorsque le nouveau cycle formé est non plus hexagonal, mais heptagonal. Nous avons préparé à cet effet le N-benzoyldérivé (XX) de l'amine (XVIII), qui, par cyclisation, ne pourrait donner que le dérivé aza-homophénal-



nique (XXI); l'expérience a montré qu'une pareille cyclisation est impossible. Cet échec est probablement dû au manque de réactivité de la position péri (cf. une observation semblable au cours d'un de nos travaux sur les noyaux condensés (4). Nous poursuivons toutefois nos recherches dans ce domaine.

Qu'il nous soit permis de remercier ici les Laboratoires français de Chimiothérapie pour le soutien et les encouragements qui nous ont été apportés au cours de ces recherches, et M. Ch. Mentzer pour l'impulsion qu'il a donnée à de nouvelles études sur les anesthésiques locaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromuration du β -méthyl-naphtalène.

Le β -bromométhyl-naphtalène a été obtenu jusqu'ici de la façon la plus satisfaisante par Mayer et Sieglitz (*loc. cit.*). Nous avons toutefois recherché les meilleures conditions de cette réaction, ce que les auteurs précédents n'avaient pas fait au cours de leur étude. Nous avons effectué 4 essais, chacun sur 40 g de β -méthyl-naphtalène et 45 g de brome, à des températures différentes et à la lumière d'un arc électrique (les températures indiquées ci-après sont celles du bain métallique externe où plonge le ballon à réaction). A 210°, on obtient 15 g de carbure récupéré, 25 g de dérivé bromométhylé et 7 g de résines indistillables; à 220° (ce fut le meilleur essai), il a été obtenu 30 g de bromométhylé; à 230°-240°, on n'a plus que 15 g de bromométhylé; enfin, à 260°-280°, on obtient 7 g seulement de ce corps. Le rendement dépend aussi de la vitesse d'addition du brome.

Diméthyl- β -naphtométhyl-acétophénone (V) $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$: 16 g d'isopropyl-phényl-

cétone (CH_3) $\text{>C-CO-C}_6\text{H}_5$, sont sodées au sein de 100 cm³ de benzène par 4,5 g de NH_4Na ; on ajoute ensuite peu à peu 22 g de β -bromométhyl-naphtalène et chauffe le tout 6 heures au reflux. On décompose par l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide acétique, lave plusieurs fois la couche benzénique à l'eau, sèche sur SO_4Mg et évapore le solvant sous vide. A la distillation, on obtient 20 g de (V) sous forme d'un liquide incolore, visqueux, E_b : 210°-212° (trouvé: 87,09 0/0 C, 7,1 0/0 H; calculé: 87,5 0/0 C, 6,94 0/0 H).

(α , α -diméthyl)- ω -2-naphtyl-propionamide (VII) $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$: 30 g de la cétone (V) sont chauffés au reflux pendant 8 heures avec 4 g de NH_4Na dans 100 cm³ de toluène anhydre. Après refroidissement, on décompose par de l'eau acidulée à l'acide acétique, lave la solution toluénique de (VII) à l'eau, sèche sur SO_4Mg , chasse le solvant sous vide et cristallise le résidu dans le benzène: on obtient ainsi de très fines aiguilles F. 125° peu solubles dans les carbures (trouvé: 6,5 0/0 N; calculé: 6,16 0/0 N).

Isocyanate de 2-(α , α -diméthyl)-2-naphtyléthyle (IX) $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$: L'amide précédente est agitée avec de l'hypobromite de Na selon la technique déjà indiquée (1). On obtient un liquide assez visqueux, inodore, incolore, E_b : 155°-157° (trouvé: 6,47 0/0 N; calculé: 6,22 0/0 N).

(α , α -diméthyl)- ω -2-naphtyl-éthylamine (II) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$: Le corps précédent, versé dans ClH concentré, provoque déjà à température ordinaire un violent dégagement de CO_2 : le chlorhydrate de l'amine formée se prend en masse: on l'essore, le lave à l'éther plusieurs fois et le cristallise dans un mélange alcool + benzène. Il se présente sous forme de fins cristaux fondant instantanément vers 225°-226° (trouvé: 14,84 0/0 Cl; calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NCl}$: 15,07 0/0 Cl). Ce chlorhydrate est converti en amine libre par ébullition avec la potasse aqueuse diluée pendant quelques minutes. On obtient ainsi, à partir de 7 g d'isocyanate (IX), 5 g environ d'un liquide incolore E_b : 158°-162°, sans odeur, fournissant un picrate sous forme de belles aiguilles jaune vert, brillants, peu solubles dans l'alcool à froid, se décomposant par la chaleur, et fondant instantanément à 245°-246°.

Méthyléthyl- β -naphtométhyl-acétophénone (VI) $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}$: 20 g d'éthyl-propionphénone (C_6H_5)(CH_3) $\text{CH-CO-C}_6\text{H}_5$ sont sodés par 5 g de NH_4Na dans 100 cm³ de toluène, et condensés ensuite avec 25 g de β -bromo-méthyl-naphtalène. Liquide visqueux, incolore, E_b : 225°-230° (trouvé: 87,06 0/0 C, 7,53 0/0 H; calculé: 87,4 0/0 C, 7,28 0/0 H).

(α -méthyl- α -éthyl)- ω -2-naphtyl-propionamide (VIII) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$: La coupure se fait comme dans le cas précédent. Liquide E_b : 215°-225° n'ayant pas cristallisé (trouvé: 6,27 0/0 N; calculé: 5,8 0/0 N).

Isocyanate de (α -méthyl- α -éthyl)-2-naphtyléthyle (X) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$: Liquide visqueux E_b : 160°-165° (trouvé: 6,17 0/0 N; calculé: 5,85 0/0 N).

(α -méthyl- α -éthyl)- ω -2-naphtyl-éthylamine (III) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$: L'isocyanate précédent est versé dans ClH concentré chaud: il cristallise par refroidissement le chlorhydrate $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N.ClH}$ qu'on lave à l'éther et cristallise dans le mélange alcool + benzène en fines aiguilles F. 173° (trouvé: 14,37 0/0 Cl; calculé: 14,22 0/0 Cl); les faibles rendements de la dégradation d'Hofmann ne nous ont pas permis d'isoler l'amine libre.

Chlorométhylation du β -méthyl-naphtalène: Cette opération a déjà été décrite à plusieurs reprises dans la littérature. Nous avons obtenu de très bons rendements en (XI), E_b : 141°-142°.

Diméthyl-1-méthyl-[2-naphtométhyl]-acétophénone (XII) $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}$: Liquide très épais, E_b : 218°-220°, n'ayant pas cristallisé. Le rendement est de 30 g de cétone à partir de 22 g de chlorométhylé (XI) et 18,5 g d'isopropyl-phényl-cétone (trouvé: 87,13 0/0 C, 7,42 0/0 H; calculé: 87,4 0/0 C, 7,28 0/0 H).

(α , α -diméthyl)- ω -1-[2-méthyl-naphtyl]-propionamide (XIV) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$: Liquide très visqueux E_b : 245°-260°, n'ayant pas cristallisé (trouvé: 6,35 0/0 N; calculé: 5,8 0/0 N). Rendement: 12 g à partir de 30 g de cétone.

Isocyanate de (α , α -diméthyl)-1-[2-méthyl-naphtyl]-éthyle (XVI) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$: Liquide visqueux E_b : 162°-164° (trouvé: 5,97 0/0 N; calculé: 5,85 0/0 N). Rendement: 9 g.

(α , α -diméthyl)- ω -1-[2-méthyl-naphtyl]-éthylamine (XVIII) $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$: Le chlorhydrate de cette amine cristallise du mélange alcool + benzène en fines aiguilles fondant instantanément à 293°-294°. L'amine libre (obtenue en chauffant le chlorhydrate avec la potasse diluée, épuisement à l'éther puis distillation) est un liquide visqueux E_b : 157°-160°, cristallisant sous forme de belles paillettes brillantes de la ligroïne, F. 73° (trouvé: 6,89 0/0 N; calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NCl}$: 6,57 0/0 N). Le rendement est de 5 g eu amine libre, laquelle fournit un picrate sous forme de croûtes cristallines jaune vif, F. instantanée, 220° environ.

Dérivé benzoylé de (XVIII) $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ON}$: Obtenu à partir de l'amine libre et du chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Cristallise du xylène en une poudre fine, F. 111° (trouvé: 4,27 0/0 N; calculé: 4,41 0/0 N). 4 g de ce corps, chauffés

au reflux avec 5 g d'oxychlorure de phosphore et 25 cm³ de xylène, n'ont pas donné de produit de cyclisation.

Méthyléthyl-1-méthyl-[2-naphtométhyl]-acétophénone (XIII) $C_{22}H_{20}O$: A partir de 23 g de chlorométhyle et 20 g d'éthyl-propionophénone, on a obtenu 30 g de (XIII); liquide très visqueux $E_{1,1}$: 205°-210°, cristallisant du mélange éther de pétrole + benzène en beaux prismes, F. 83° (trouvé: 87,04 0/0 C, 7,72 0/0 H; calculé: 87,34 0/0 C, 7,59 0/0 H).

(α -méthyl- α -éthyl)- ω -1-[2-méthyl-naphtyl]-propionamide (XV) $C_{21}H_{21}ON$: La coupure se fait avec de mauvais rendements. A partir de 30 g de cétone, on n'a obtenu que 10 g d'amide, liquide visqueux $E_{1,1}$: 250°-270° (trouvé: 5,91 0/0 N; calculé: 5,49 0/0 N). Cette amide ne se laisse pas saponifier par la potasse alcoolique, même au bout de plusieurs jours.

Isocyanate de (α -méthyl- α -éthyl-1-[2-méthyl-naphtyl]-éthyle (XVII) $C_{21}H_{21}ON$: A partir de 6 g de l'amide précédent, on a obtenu 4 g d'isocyanate, liquide visqueux $E_{1,1}$: 155°-165° (trouvé: 6,07 0/0 N; calculé: 5,53 0/0 N).

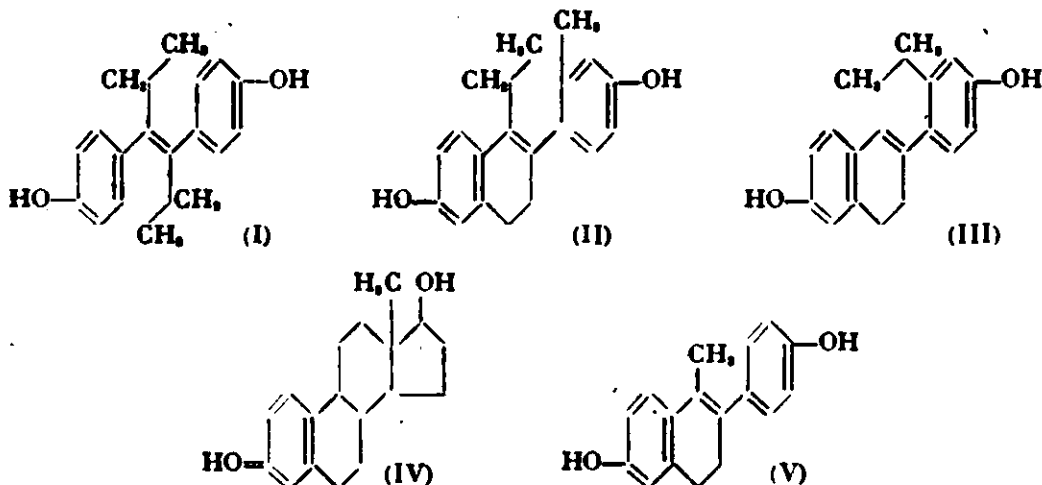
(α -méthyl- α -éthyl)- ω -1-[2-méthyl-naphtyl]-éthylamine (XIX) $C_{21}H_{21}N$: Le chlorhydrate cristallise du mélange alcool + benzène en aiguilles fondant instantanément vers 245°. L'amine libre est un liquide visqueux $E_{1,1}$: 160°-170° (trouvé: 6,63 0/0 N; calculé: 6,17 0/0 N). Elle a donné un picrate fondant avec décomposition à 270°-271°.

(1) *Bull. Soc. Chim.* [5], 1943, 10, 000 et [5], 1942, 9, 813. — (2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1922, 50, 1835. — (3) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Revue scientifique*, 1942, 80, 176 et 271. — (4) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Revue scientifique*, 1942, 80 (décembre).

Laboratoire de Chimie organique
de l'École Polytechnique, Paris)

N° 51. — Nouvelle méthode de synthèse de substances à très haute activité oestrogène; par M. Charles MENTZER et M^{lle} Geneviève URBAIN (11.12.42).

Alors qu'il existe un très grand nombre de substances capables de provoquer l'œstrus chez la rate impubère à des doses voisines du milligramme ou supérieures, seuls des corps ayant une configuration bien déterminée, proche de celle des hormones ovariennes naturelles agissent, comme l'œstradiol à la dose d'une fraction de gamma. Partant du fait que dans ce groupe le 4,4' α β diéthylstilbène (I) (stilboestrol de Dodds, Golberg, Lawson et Robinson) (1) possède la plus grande activité, nous nous sommes demandé dans quelle mesure de légères modifications apportées à la configuration de sa molécule allaient influencer son activité physiologique. Pour répondre à cette question nous avons projeté la synthèse des substances II et III intermédiaires entre le stilboestrol (I) et l'œstradiol (IV).



Ce travail n'était pas encore terminé quand nous avons eu connaissance d'un mémoire de W. Salzer (2), selon lequel certains dérivés de ce groupe (par ex. V) possèdent effectivement un pouvoir oestrogène pratiquement aussi élevé que l'œstradiol (dose active 0,3 γ à 0,5 γ).

Deux méthodes sont jusqu'ici connues pour synthétiser ces substances :

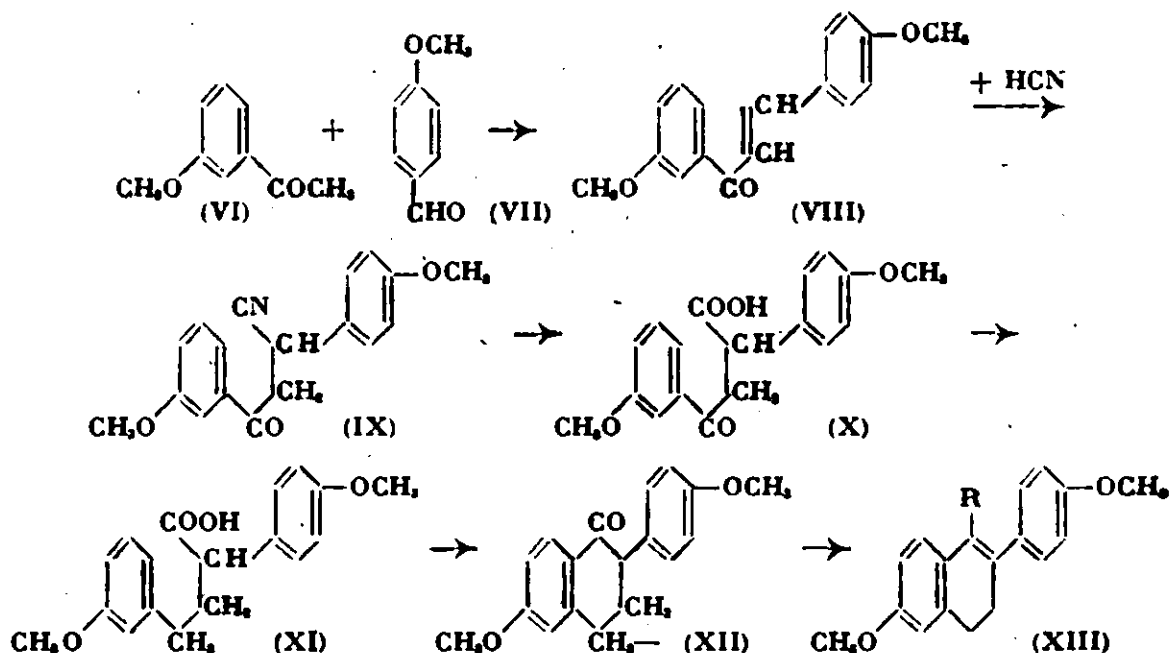
a) La méthode de Dodds, Golberg, Lawson et Robinson (3), d'après laquelle

(1) *Nature London*, 1938, 141, 247-248.

(2) *Zellschr. für physiol. Chem.*, 1942, 274, 39-47.

(3) *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, 187, série B, 140-167.

la *m*-méthoxyacétophénone (VI) est condensée avec l'aldéhyde anisique (VII) en *p*-méthoxybenzal *m*-méthoxy acétophénone (VIII),



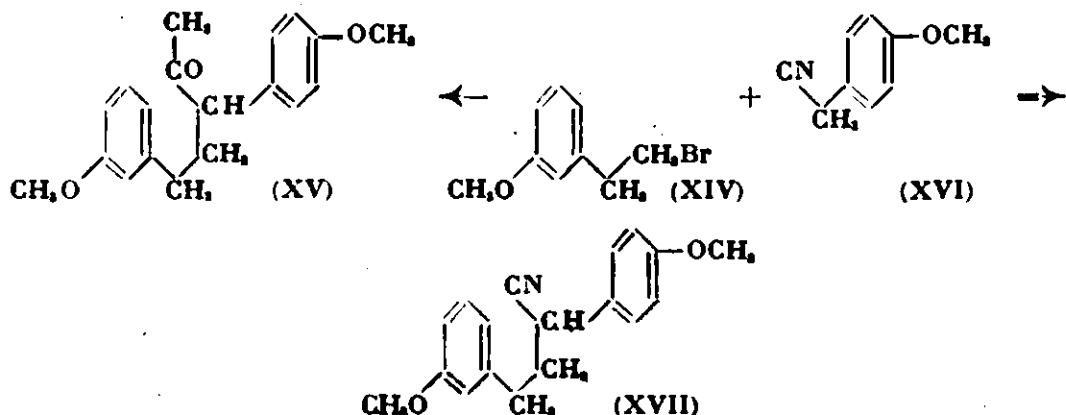
qui, après traitement par HCN, saponification, réduction et cyclisation donne la tétralone XII. L'action des organomagnésiens sur cette dernière conduit directement à des substances du type XIII qu'il suffit de déméthyle pour obtenir les corps cherchés;

b) La méthode de W. Salzer (2) qui consiste à traiter le bromure de *m*-méthoxyphényléthyle (XIV) par la *p*-méthoxyphénylacétone. Il se forme de l' α (*p*-méthoxyphényl)- γ (*m*-méthoxyphényl)*n*-propyl-méthyl-cétone (XV); par cyclisation et déshydratation, cette dernière donne naissance à la substance XIII (R = CH₃).

La méthode a) est longue et susceptible d'être généralisée dans une certaine mesure seulement (les chalcones étant souvent très difficiles à préparer).

Le procédé de Salzer est nettement plus simple, mais se prête encore plus mal à une généralisation à cause de la difficulté d'obtention des homologues supérieurs de la *p*-méthoxyphénylacétone.

La voie nouvelle que nous avons choisie pour accéder à ces dérivés a comme point de départ l'observation aujourd'hui classique selon laquelle le cyanure de benzyle possède un groupement -CH₂ actif dont l'un ou les deux hydrogènes peuvent être remplacés facilement au moyen d'amidure de sodium par des groupements alcoyles ou aralcoyles (Bodroux et Taboury (4), Haller et Bauer (5)). Cette réaction que M. S. Newman (6) a utilisée tout récemment pour préparer le nitrile α , γ -diphénylbutyrique, la 2-phényltétralone et les carbures cancérigènes qui en dérivent, n'a pas encore été appliquée à notre connaissance aux homologues méthoxylés du cyanure de benzyle; aussi nous avons tout d'abord essayé de la généraliser au nitrile *p*-méthoxyphénylacétique (XVI). Traité par l'amidure de sodium, puis par le bromure d'éthyle, ce dernier nous a donné avec un excellent rendement le nitrile α (*p*-méthoxyphényl) butyrique dont nous avons également



(4) *Comptes rendus*, 1910, 150, 532.

(5) *Comptes rendus*, 1912, 155, 1582.

(6) *J. Am. chem. soc.*, 1940, 62, 870.

préparé l'amide et l'acide. En faisant de même agir sur XVI le chlorure de *p*-méthoxybenzyle, la réaction marche beaucoup moins bien, par contre le bromure de *m*-méthoxyphényléthyle se combine très facilement en donnant le nitrile α (*p*-méthoxyphényl)- γ -(*m*-méthoxyphényl)-butyrique (XVII) qui après hydrolyse alcaline nous a donné l'acide (XI).

La cyclisation de cet acide aboutit à la tétralone XII qui, par action des organomagnésiens se transforme directement, comme l'a déjà signalé l'école de Dodds, en substances du type XIII. De cette façon nous avons obtenu le 1-méthyl-2-méthoxyphényl-3.4-dihydro-6-méthoxynaphtalène (XIII R = CH₃). La déméthylation en diphenol (V) est très délicate, mais a pu être effectuée en fin de compte par chauffage jusqu'à 180° en présence d'un excès d'iodure de méthylmagnésium conformément à un procédé aujourd'hui classique (Grignard et Ritz (7), Späth (8), Simonis et Rennert (9), Luttringhaus et v. Saal (10), Salzer (2).)

Voilà donc une méthode permettant de synthétiser des corps du type V beaucoup plus rapidement qu'en passant par les chaïcones. A première vue, la voie que nous avons choisie semble néanmoins moins directe que le procédé de Salzer; pourtant si l'une des matières premières utilisées par cet auteur (le bromure de *m*-méthoxyphényl-éthyle) rentre également dans notre synthèse à nous, l'autre (la *p*-méthoxyphénylacétone) se prépare en plusieurs étapes en partant du nitrile *p*-méthoxyphénylacétique que nous utilisons tel que dans notre méthode.

D'autres dérivés du type XIII (R = C₂H₅ et C₃H₇) ainsi que les substances II et III sont actuellement en préparation et vont faire l'objet d'une prochaine communication.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

a) *Nitrile p-méthoxyphénylacétique*: déjà connu, a été préparé en s'inspirant du travail de Lapiné (11).

b) *Nitrile α (p-méthoxyphényl)-butyrique* : C₁₁H₁₃ON. Une molécule du nitrile précédent est dissoute dans 4 fois son poids de benzène anhydre déthiophéné et additionnée d'une molécule d'amidure de sodium pulvérisé. Le mélange bien agité est porté au bain-marie et chauffé progressivement au reflux jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. Après refroidissement, on introduit dans le liquide, goutte à goutte et en agitant, une molécule de bromure d'éthyle. On porte encore 24 heures à l'ébullition et on verse sur de la glace additionnée d'un peu d'acide acétique. La ceuche benzénique décantée est lavée plusieurs fois à l'eau et séchée sur sulfate de soude anhydre. Après évaporation du solvant le nitrile est rectifié sous vide au bain d'huile. E_b = 130°.

N trouvé 7,86 (Kjeldahl) N calculé 8.

c) *Amide α (p-méthoxyphényl) butyrique* : C₁₁H₁₃O₂N. Une solution de 2 g de nitrile précédent dans 10 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0 est abandonnée 24 heures à la température ordinaire, chauffée 5 minutes à 70°, puis versée sur glace. L'amide précipité est essoré, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans le mélange benzène + éther de pétrole. Cristaux incolores. F. inst. = 101°-102°.

N trouvé 7,105 calculé 7,202.

d) *Acide α (p-méthoxyphényl)-butyrique* : C₁₁H₁₁O₃. Le nitrile b (0,1 mol. est saponifié par la potasse à 20 0/0 (0,11 mol.) en présence d'alcool à 95° pour obtenir une solution homogène. On chauffe 24 heures à l'ébullition au reflux. L'acide est purifié par 2 recristallisations dans l'alcool. Crsitaux incolores F = 68°.

C trouvé 67,92 calculé 68,04.
H trouvé 7,11 calculé 7,21.

e) *Bromure de m-méthoxyphényléthyle* C₇H₉OBr : Préparé par action de PBr₃ sur l'alcool correspondant décrit par Natelson et S. P. Gottfried (12).

f) *Nitrile α (p-méthoxyphényl) γ (m-méthoxyphényl) butyrique* C₁₁H₁₃O₂N se prépare comme le nitrile (b) par condensation du bromure (e) avec le nitrile *p*-méthoxyphénylacétique en présence d'amidure de sodium; liquide visqueux E_b = 205°-210°.

N trouvé 4,82 calculé 4,98.

g) *Acide α (p-méthoxyphényl) γ (m-méthoxyphényl) butyrique* C₁₁H₁₁O₃. Obtenu comme l'acide d, en partant du nitrile précédent mais avec cette différence que la

(7) Bull. Soc. Chim., 1936 (5), 3, 1181.

(8) Mh. Chem., 1914, 86, 819.

(9) Ber. dtsch. chem. Ges., 1914, 47, 269.

(10) Angew. Chem., 1938, 51, 918.

(11) Bull. Soc. Chim. France, 1939 (5), 6, 390.

(12) J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 100.

saponification doit durer 48 heures. Recristallisation dans l'alcool. Aiguilles incolores $F = 101^{\circ}$ - 102° .

C trouvé 71,73 calculé 72.
H trouvé 6,69 calculé 6,66.

h) 2 *p*-méthoxyphényl, 6-méthoxylétralone : $C_{11}H_{10}O_4$. On fait bouillir pendant 4 minutes un mélange de l'acide précédent (5 fg) et de $POCl_3$ (15 cm^3); après refroidissement le liquide est versé sur glace et extrait au chloroforme. La solution chloroformique lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est séchée et évaporée. Le résidu est recristallisé dans l'alcool; cristaux blancs $F = 125^{\circ}$ - 126° .

C trouvé 76,45 calculé 76,59.
H trouvé 6,42 calculé 6,88.

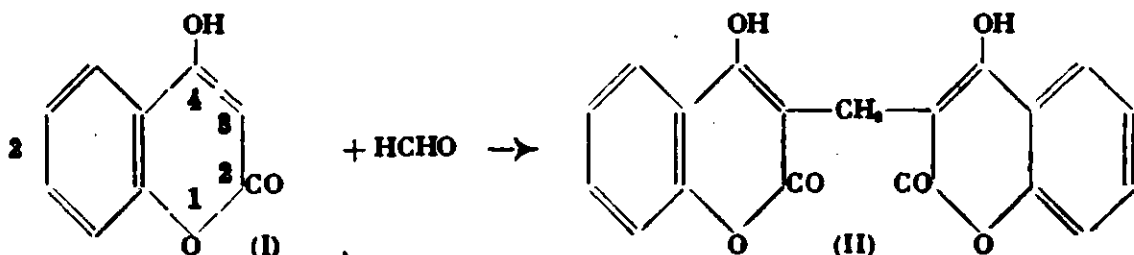
i) Méthyl-1-*p*-méthoxyphényl-2-dihydro-3,4-méthoxy-6-naphtalène : $C_{11}H_{10}O_4$. La tétralone précédente (1,13 g) est ajoutée lentement et en agitant à une solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium (Mg. 0,62 g; ICH, 2,8 g, éther anhydre : 20 cm^3). Le mélange est chauffé au bain-marie pendant 2 heures puis après refroidissement il est versé sur glace additionnée d'acide sulfurique dilué. Après traitement, on obtient un corps qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 136° .

j) Méthyl-1-*p*-oxyphényl-2, dihydro-3,4, hydroxy-6-naphtalène : $C_{11}H_{10}O_4$. Se prépare suivant les indications de Salzer (2) en chauffant le dérivé précédent en présence d'un excès d'iodure de méthylmagnésium jusqu'à 180° . $F = 192^{\circ}$ - 193° .

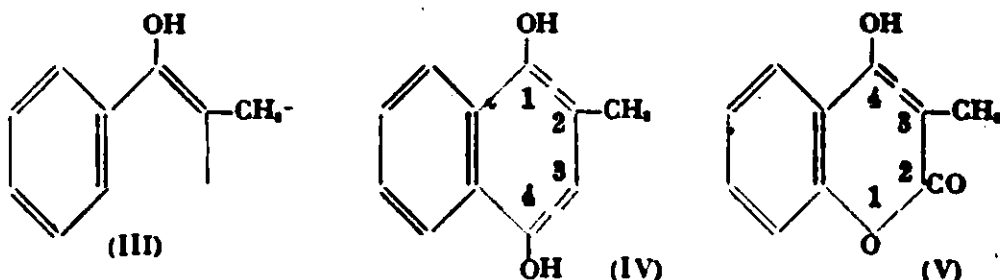
(Laboratoire de recherches
des Établissements Roussel.)

**N° 52. — Synthèse de nouveaux dérivés du chromane substitués en 3;
par Ch. MENTZER et P. MEUNIER (23.1.43).**

On sait depuis longtemps et particulièrement en Amérique que certains animaux ayant consommé du mélilot gâté peuvent mourir d'une maladie hémorragique dont on pouvait attribuer l'origine à l'ingestion de substances toxiques formées probablement au cours de l'altération de la plante. C'est le grand mérite de Stahmann, Huebner et Link (1) d'avoir pu isoler une telle substance à l'état cristallisé, et d'avoir pu l'identifier par analyse et par synthèse à la méthylène-3,3'-bis-dihydroxy-4,4'-coumarine (II), connue déjà depuis longtemps et obtenue pour la première fois par Anschütz (2) en faisant agir le formol sur l'acide benzotétronique (I).



En examinant de près la structure de ce principe hémorragique que nous pouvons considérer comme une antivitamine K pour des raisons exposées ailleurs, il est facile de constater que sa molécule renferme un groupement (III) qui se trouve également dans la méthyl-2 naphthohydroquinone-1,4 (IV), l'une des vitamines K les plus actives.



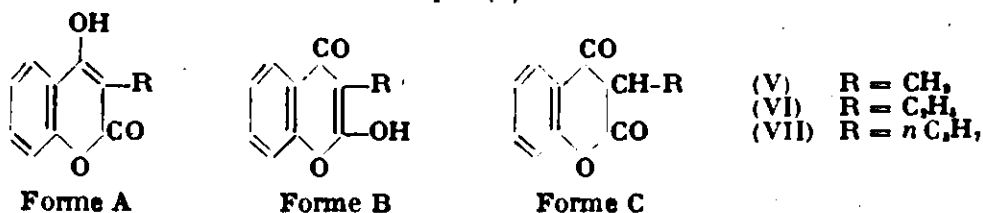
Ce fait peut être rattaché à une loi très générale en vertu de laquelle un seul et même groupement, responsable d'une certaine activité physiologique, peut manifester l'activité inverse quand on apporte une modification parfois légère à la molécule dont il fait partie. Dans le cas qui nous intéresse, il existe cependant

des différences assez notables entre l'antivitamine K (II) et la vitamine correspondante (IV).

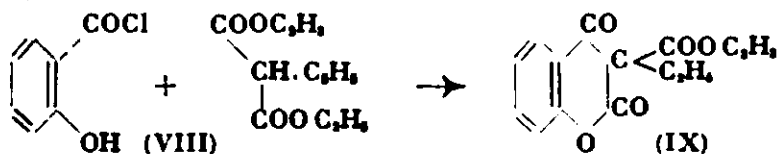
L'une est une molécule double, dans laquelle deux noyaux coumarine sont reliés entre eux par un pont méthylénique, l'autre, bien plus simple, dérive du noyau naphthalène. Nous avons supposé qu'entre ces deux extrêmes, il devait exister des substances intermédiaires, présentant une action vitaminique ou antivitaminique suivant qu'elles se rapprochent de II ou de IV. Dans la présente communication nous nous proposons de décrire quelques-unes de ces substances. D'autres sont encore en préparation et nous espérons, en poursuivant leur étude, non seulement approfondir nos connaissances sur les relations entre la structure chimique et l'activité vitaminique ou antivitaminique K, mais encore déterminer la limite entre les deux actions opposées.

Pour commencer, nous avons coupé la molécule (II) au niveau du groupement méthylénique, afin d'obtenir la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine (V), qui ressemble encore à l'antivitamine par la présence du noyau chromane, mais qui, par sa forme, se rapproche beaucoup de la vitamine (IV). Partant de cette substance V nous sommes en train de fixer des radicaux à la place de l'un des hydrogènes du groupement méthyle, afin d'obtenir des corps qui, par leur poids moléculaire et leur forme, se rapprochent de plus en plus de II. L'étude physiologique détaillée de ces corps sera publiée ailleurs. Cependant nous pouvons dire dès maintenant que V est encore une vitamine K assez active, si bien que l'activité vitaminique K n'est pas forcément liée au noyau naphthalène contrairement à ce qu'on pensait jusqu'ici.

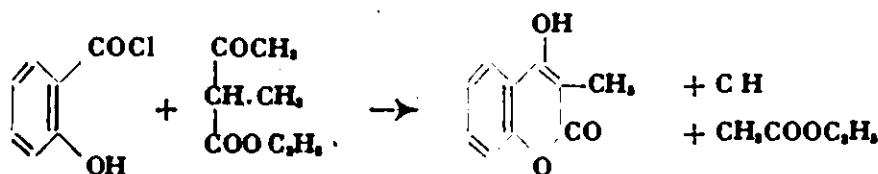
En ce qui concerne maintenant les substances en partie nouvelles que nous avons préparées (V, VI, VII), elles peuvent être considérées comme des homologues 3-substitués de l'acide benzotétronique (I).



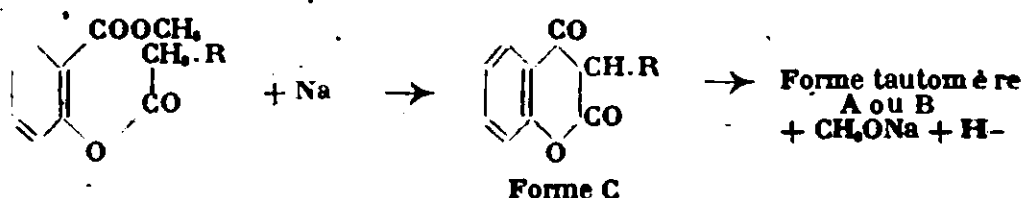
Anschütz (3) qui, avec ses élèves, a préparé entre 1903 et 1909 un très grand nombre de dérivés de cet acide, n'a cependant jamais introduit de substituant en 3. Il a bien essayé de faire réagir l'éthylmalonate d'éthyle sur le chlorure de l'acide salicylique (VIII) dans le but d'obtenir l'oxo-4-éthyl-3-coumarine-carbonate d'éthyle (IX) qui, par saponification et décarboxylation, aurait pu conduire à l'acide éthyl-3-benzotétronique (VI; forme C), mais l'opération n'ayant pas réussi, l'auteur n'a pas persisté dans cette voie.



Nos connaissances actuelles sur la tautomérie (4) nous permettent d'ailleurs de prévoir que des dicétones du type IX ne sont pas viables. Pour que l'acide éthylbenzotétronique devienne accessible, il faudrait que le groupement -COOC₂H₅ saute au cours de la cyclisation même, afin de permettre à l'une des formes énoïques (VI A ou VI B) de se former. Une pareille cyclisation accompagnée d'une décarboxylation a été réussie en 1927 par Heilbron et Hill (5); ces auteurs ont modifié la technique primitive d'Anschütz si bien qu'en partant du chlorure de l'acide salicylique et en le faisant réagir sur le méthylacétylacétate d'éthyle, ils ont obtenu directement le corps V et cela en réalisant dans une seule et même opération à la fois la condensation, la cyclisation et la désacétylation.



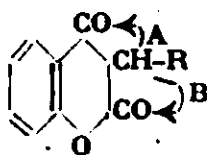
Cela semble être un tour de force, mais les rendements indiqués par les auteurs anglais ne sont pas mauvais; vue la complexité de la réaction, nous avons néanmoins préféré l'abandonner en faveur d'une méthode bien plus simple, consistant à c



Cette réaction peut être considérée comme une condensation de Claisen intramoléculaire. Elle a été appliquée pour la première fois par Pauly et Lockemann (6) qui l'ont utilisée pour la préparation de l'acide benzo-tétronique ($\text{R} = \text{H}$) et de la phényl-3-hydroxy-4-coumarine ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

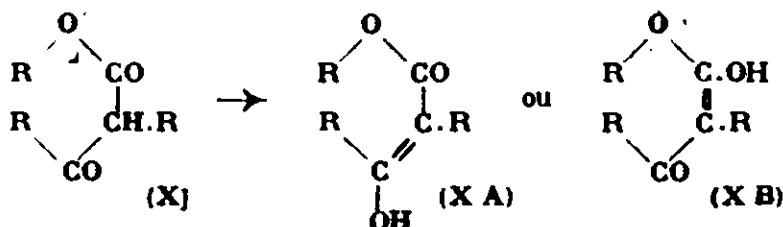
Généralisée au propionylsalicylate de méthyle ($\text{R} = \text{CH}_3$) elle nous a permis de préparer, avec des rendements pouvant aller jusqu'à 60 0/0, le corps V qui s'est révélé identique par son point de fusion au même dérivé déjà obtenu précédemment par Heilbron et Hill à l'aide de la méthode d'Anschütz. Le *n*-butyryl et le *n*-valéryl salicylate de méthyle se laissent cycliser de même en donnant respectivement les corps VI et VII. Toutes ces substances sont bien cristallisées, insolubles dans l'eau, mais solubles dans la soude. Traitées par un excès d'anhydride acétique à l'ébullition, elles donnent des dérivés monoacétylés, ce qui est en accord avec la présence d'un groupement oxhydrile. En ce qui concerne la position de cet -OH, nous avons tout d'abord hésité entre les deux formes tautomères A et B; la forme dicétonique C n'entre pas en ligne de compte. Il est en effet bien connu aujourd'hui qu'un groupement $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ inclus dans un hétérocycle renfermant du soufre ou de l'oxygène ne peut exister que sous sa forme énolique ($\text{HO}-\text{C} = \text{CH}-$) (voir à ce sujet Eistert (4), p. 50). D'ailleurs si la forme

dicétonique existait réellement, les corps du type C posséderaient entre les 2-CO un atome d'hydrogène actif remplaçable par du sodium et facile à échanger contre un groupement alcoyle. Or, tous les essais d'alcoylation ont toujours échoué. Il faut donc bien admettre l'énolisation, c'est-à-dire la migration de l'hydrogène dans la direction A ou B.



Ni Pauly et Lockemann, ni Heilbron et Hill ne s'étaient préoccupés du sens de cette migration. Il est pourtant très important d'être fixé sur cette question: en effet, l'énolisation vers B conduit à des hydroxy-2-chromones, alors que dans le cas contraire il se forme des oxo-2-hydroxy-4-chromanes ou, ce qui revient au même, des hydroxy-4-coumarines. Là encore des considérations théoriques nous permettent de prévoir la direction de la migration. En effet, tout récemment Eistert (4) a classé les divers radicaux énolisants suivant la force avec laquelle ils attirent l'hydrogène voisin. D'après cette classification, le groupement $\text{O}=\text{C}-\text{R}$

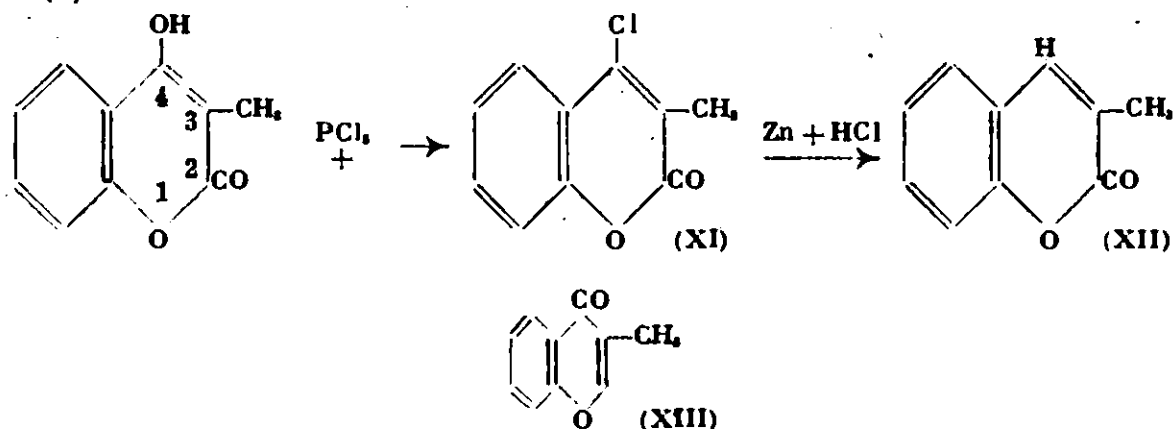
s'énolise plus facilement que le groupement $\text{O}=\text{C}-\text{OR}$. Donc une substance de formule X doit avoir tendance à se transformer en XA plutôt qu'en XB.



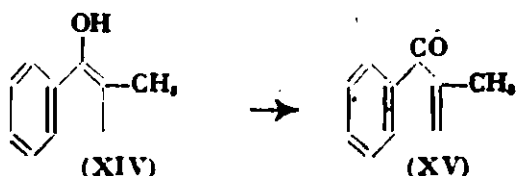
Conformément à cette loi, le méthylacétylacétate de méthyle ($\text{R} = \text{CH}_3$) existe bien sous la forme A et non pas sous la forme B et nos acides benzo-tétroniques substitués devraient être considérés comme des hydroxycoumarines plutôt que comme des hydroxychromones.

Dans le cas particulier de l'acide méthyl-3-benzo-tétronique nous avons apporté une preuve chimique d'une telle constitution coumarinique en traitant le corps par du PCl_5 en vue de remplacer le groupement OH par un Cl. Le dérivé chloré obtenu (XI), réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, a conduit à la méthyl-3-coumarine (XII) déjà obtenue par d'autres méthodes (7) (point de fusion 90°) et non à la méthyl-3-chromone (XIII) (point de fusion 66°), substance inconnue jusqu'ici et que nous avons préparée à titre comparatif.

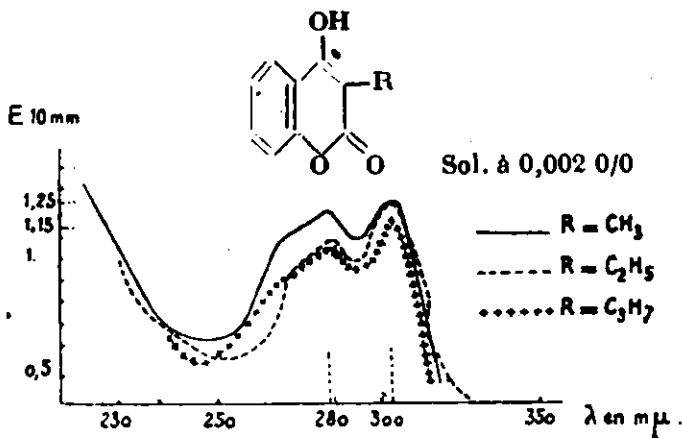
Ce fait semble donc prouver que l'oxhydrile est situé en position 4 et non en 2 (*).



Nous ne voulons cependant pas accorder à cette preuve une valeur absolue, car il est toujours possible, et cela s'est vu souvent en chimie organique, qu'une double liaison se déplace sous l'action d'un réactif tel que PCl₅. L'absorption ultraviolette ne fournit pas non plus des renseignements décisifs à ce sujet. Les deux maxima (à 280 et à 305 mμ) sont voisins de ceux que possèdent des corps analogues mentionnés dans la littérature (1). Nous pensons d'ailleurs jusqu'à nouvel ordre que l'organisme est capable de transformer les deux formes tautomères l'une dans l'autre. D'une façon générale, il faut dès lors considérer que l'activité vitaminique K est liée à la possibilité offerte au groupement XIV de se transformer en XV.



La nature de la molécule bicyclique servant de support à ce groupement actif semble jouer alors un rôle secondaire pour la manifestation des propriétés physiologiques. En effet, ces propriétés restent qualitativement les mêmes que la molécule de base dérive du noyau naphthalène ou du chromane. Des recherches en cours nous diront dans quelle mesure d'autres noyaux hétérocycliques sont capables eux aussi de servir de support à l'activité vitaminique K.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Propionylsalicylate de méthyle: C₁₁H₁₂O₄. — Un mélange de 50 g de salicylate de méthyle et de 40 g d'anhydride propionique est porté à l'ébullition à reflux pendant 48 heures; après refroidissement, le liquide est versé dans un excès d'eau; l'huile décantée est dissoute dans l'éther, lavée à l'eau puis au bicarbonate de sodium; la solution étherée séchée sur sulfate de sodium est concentrée et le

(*) Anschütz a déjà apporté une preuve analogue en ce qui concerne la constitution de l'acide benzotétronique dont le dérivé chloré peut être réduit en coumarine et non en chro

résidu rectifié sous vide; liquide incolore, sans odeur appréciable. Eb: 14 mm = 154°.

Rendement 50 g.

n-butyrylsalicylate de méthyle: $C_{11}H_{14}O_4$ se prépare comme l'ester précédent en partant de 50 g de salicylate de méthyle et de 40 g d'anhydride butyrique; durée de l'ébullition, 3 jours.

Liquide incolore, presque sans odeur. Eb: 33 mm = 184°.

Rendement 40 g seulement.

n-valérylsalicylate de méthyle $C_{11}H_{14}O_4$. — L'estérification par les anhydrides donnant des rendements d'autant moins bons que la chaîne carbonée de l'anhydride est plus longue, nous avons utilisé dans ce cas la technique suivante:

Dans un mélange de 50 g d'acide *n*-valérianique et de 76 g de salicylate de méthyle porté à 60°, faire tomber goutte à goutte 59 g de chlorure de thionyle. Quand le dégagement d'HCl est terminé, chauffer encore 1 heure au bain-marie bouillant, puis après refroidissement, verser le liquide dans un excès d'eau et continuer le traitement comme dans les cas précédents. Liquide incolore.

Eb: 15 mm = 175°-178°. Rendement 50 g.

Oxo-2-méthyl-3-oxy-4 chromane (ou *méthyl-3-oxy-4-coumarine* $C_{11}H_{10}O_3$). A 50 g de propionylsalicylate de méthyle portés à 165°, ajouter petit à petit, en agitant énergiquement, 12 g de sodium métallique; maintenir ensuite la température pendant 1 heure à 170°-175°, la masse devient de plus en plus visqueuse; laisser refroidir, ajouter un peu d'alcool méthylique pour dissoudre l'excès de sodium, puis de l'eau distillée (environ 250 g). Après dissolution, filtrer et acidifier le filtrat par addition d'acide chlorhydrique concentré. Le dérivé cherché précipite et est essoré. Rendement moyen 30 g, parfois même 35 g. Après recristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme de cristaux légèrement teintés en jaune, insolubles dans l'eau, solubles dans la soude. F. = 230° (même point de fusion que celui qu'ont trouvé Heilbron et Hill qui ont les premiers préparé ce corps par une méthode entièrement différente).

C trouvé 68,18 C calculé 68,18.

H trouvé 4,76 H calculé 4,54.

Max. d'absorption à 280 m μ et 305 m μ . (voir figure.)

Dérivé acétylé correspondant: $C_{11}H_{10}O_4$ s'obtient par ébullition du corps précédent en présence d'un excès d'anhydride acétique (5 g). Après 2 heures au reflux, verser le liquide dans 50 cm ^{3} d'eau en agitant; les cristaux formés sont essorés, séchés et recristallisés dans l'alcool. F. = 150°.

C trouvé 65,85 C calculé 66,05.

H trouvé 4,53 H calculé 4,58.

Oxo-2-éthyl-3-oxy-4 chromane (ou *éthyl-3-oxy-4 coumarine*) $C_{11}H_{12}O_3$ se prépare comme son homologue inférieur en partant de 50 g de butyrylsalicylate de méthyle. Rendement 35 g. Recristallisé dans l'alcool il se présente sous forme de cristaux incolores.

F = 158° C trouvé 69,52 C calculé 69,47.

H trouvé 5,53 H calculé 5,26.

Maxima d'absorption à 280 et 305 m μ .

Dérivé acétylé correspondant: $C_{11}H_{10}O_4$. F. = 110°.

Oxo-2-n-propyl-3-oxy-4 chromane (ou *n-propyl-3-oxy-4 coumarine*) $C_{11}H_{14}O_3$ se prépare par la technique précédemment décrite en partant de 50 g de valérylsalicylate de méthyle. Rendement 30 g; recristallisé dans l'alcool il donne des cristaux soyeux, incolores.

F = 139° C trouvé 70,21 C calculé 70,58.

H trouvé 5,53 H calculé 5,88.

Maxima d'absorption à 280 m μ et 305 m μ .

Dérivé acétylé correspondant $C_{11}H_{12}O_4$. F. = 67°.

Méthyl-3-chloro-4-coumarine $C_{11}H_9O_2Cl$. Se prépare par action de PCl $_5$ sur la méthyl-3-oxy-4 coumarine en suivant la technique utilisée par Anschütz (3) pour obtenir la chloro-4-coumarine. Cristallise au sein de l'alcool; cristaux incolores à odeur de coumarine. F. = 116°.

F = 116° Cl trouvé 17,92 Cl calculé 18,25.

Méthyl-3-coumarine $C_{11}H_{10}O_2$. La technique utilisée par Anschütz (3) pour réduire la chloro-4 coumarine en coumarine ne nous ayant pas donné de résultats, nous l'avons modifiée de la façon suivante:

3 g du dérivé chloré précédent sont dissous dans 50 cm ^{3} d'alcool et additionnés

5 g de poudre de zinc et de 2 cm³ d'acide chlorhydrique. Après 2 heures d'ébullition au reflux, le filtrat alcoolique est concentré et le résidu traité par 10 cm³ d'eau; le corps formé est extrait à l'éther, lavé, séché et après évaporation du solvant, recristallisé 3 fois dans l'alcool. Cristaux blancs à odeur de coumarine. $n_D^{20} = 90^\circ$.

C trouvé 74,78 C calculé 75.
H trouvé 4,83 H calculé 5.

(1) STAHMANN, HUEBNER et LINK, *J. of biol. Chem.*, 1941, **138**, 513. — (2) ANSCHUTZ, *Berichte*, 1903, **36**, 465. — (3) ANSCHUTZ, *Ann. Chem.*, 1909, **367**, 169. — (4) B. EISTERT, *Paulométrie und Mesomerie* (Ed. v. Enke, Stuttgart, 1938). — (5) HEILBRON et HILL, *J. chem. soc.*, 1927, p. 1705. — (6) PAULY et LOCKEMANN, *Berichte*, 1915, **48**, 31. — (7) SIMONIS, *Berichte*, 1915, **48**, 1584.

(Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des sciences, professeur M. Javillier, et Laboratoire de recherches des Établissements Roussel.)

N° 53. — Catalyse par projection cathodique, par André BOULLÉ (11.12.42).

M. Jolibois a signalé antérieurement (1) l'activité catalytique manifestée par certains métaux au cours même de leur pulvérisation cathodique réalisée dans un tube à vide fonctionnant sous le régime de Geissler; en particulier, il est possible de transformer dans ces conditions un mélange $N_2 + 3 H_2$ en ammoniac. L'étude détaillée de ce phénomène a été reprise et appliquée à diverses synthèses: ammoniac, composés oxygénés de l'azote, vapeur d'eau; nous donnerons d'abord une description du dispositif expérimental utilisé,

1^{re} partie. — DESCRIPTION DE L'APPAREIL

On peut opérer dans des conditions voisines de celles du tube de Geissler; les parties essentielles de l'appareil sont donc: un tube de réaction avec son alimentation électrique; un groupe de pompage assurant la circulation des gaz; des dispositifs appropriés permettant de mesurer les pressions, de recueillir les gaz et de les analyser. Deux séries d'expériences ont été effectuées correspondant pour l'appareil à 2 régimes de fonctionnement; l'un, en circuit ouvert: les gaz circulent d'une manière continue, les produits formés pendant la catalyse sont recueillis tandis que les gaz qui n'ont pas réagi sont éliminés; l'autre, en circuit fermé: une certaine quantité de gaz est introduite et demeure dans l'appareil pendant des temps de plus en plus longs jusqu'à ce que la réaction ne progresse plus, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'équilibre soit pratiquement atteint.

A. — Régime en circuit ouvert. — FIG. 1.

a) *Introduction des gaz.* — Le gaz à étudier est contenu sous pression dans un réservoir V_1 d'où il s'échappe vers le tube à réaction T après passage éventuel dans des appareils de purification; par exemple, pour le mélange $N_2 + 3 H_2$: un tube à potasse et un récipient R_1 plongé dans l'air liquide où les gaz autres que N_2 et H_2 se condenseront.

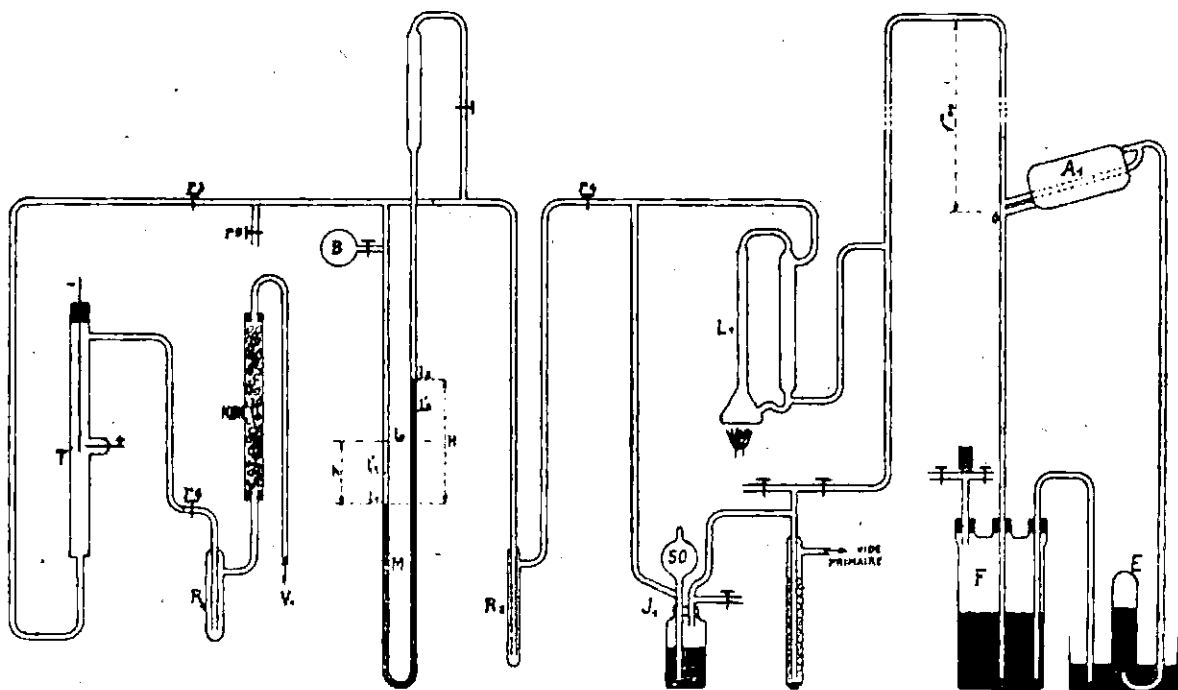
Nous verrons plus loin que des récipients de même type que R_1 sont utilisés pour recueillir certains des produits élaborés dans le tube de catalyse; en particulier, on séparera à l'état solide, l'ammoniac formé à partir du mélange $N_2 + 3 H_2$.

Le débit du gaz purifié est réglé à l'aide du robinet à fuite r_1 d'après la pression qui règne dans l'appareil.

b) *Tube à catalyse.* — Il est constitué simplement par un tube cylindrique T de 40 cm de long et de 1 cm de diamètre environ; ces dimensions n'ont rien de fixe, mais d'autres ont été essayées qui n'ont pas donné d'aussi bons résultats. Les électrodes sont constituées: pour l'anode, par un fil de platine protégé dans un tube en verre qui débouche latéralement sur le tube principal T; pour la cathode, par différents métaux: platine, antimoine, plomb, argent, etc... Le tube T porte à sa partie supérieure un rodage qui permet la suspension et le changement rapide et facile de la cathode. L'alimentation électrique, des plus simples, comprend un autotransformateur réglable alimentant un transformateur haute tension qui donne un courant que l'on redresse à l'aide d'un kenotron et régularise par un condensateur et une résistance en série; le régime moyen du tube est de quelques dizaines de milliampères sous quelques centaines de volts pour des pressions voisines de 3 mm.

c) *Circulation des gaz.* — La circulation des gaz et l'évacuation de la fraction qui n'a pas réagi est assurée par l'ensemble d'une trompe de Langmuir L, et d'une pompe préliminaire type Leybold.

d) *Mesure des pressions.* — Nous avons dit que les expériences avaient lieu sous des pressions moyennes de 3 mm; une mesure approchée est possible avec le manomètre M et permet en particulier de régler rapidement le débit du gaz qui circule dans l'appareil en manœuvrant le robinet à fuite r_1 . La valeur exacte de la pression est connue grâce à une jauge J_1 de Mac Leod placée comme le manomètre M en dérivation sur le circuit des gaz; le rapport de jauge est 100 et ainsi les pressions sont connues à 1/200 mm Hg près.



APPAREIL POUR LA CIRCULATION DES GAZ EN CIRCUIT OUVERT

e) *Analyse des gaz.* — Les produits de synthèse recueillis dans les récipients de condensation R_1 ou R_2 sont — après vaporisation par retour à la température ordinaire — aspirés par la trompe de Langmuir L_1 et refoulés dans une ampoule A_1 puis dans l'éprouvette E placée sur la cuve à mercure où l'on procède à l'analyse. La circulation du gaz dans cette partie de l'appareil est réalisée par un dispositif analogue à une pompe de Topley: un flacon F à trois tubulures contient du mercure, l'une des tubulures est reliée à l'ampoule A_1 , l'autre est reliée à une canalisation d'air comprimé par l'intermédiaire d'une pièce métallique comportant une vis pour régler la pression de l'air et une soupape de sûreté. Lorsqu'on admet l'air dans le flacon F , le mercure monte dans la tubulure centrale, il atteint l'orifice O et isole ainsi l'ampoule A_1 ; lorsque celle-ci est pleine de mercure, le gaz qu'elle contenait a été refoulé dans l'éprouvette E ; on arrête alors l'admission de l'air et on laisse celui-ci se détendre en ouvrant le robinet r_1 ; le mercure descend en faisant le vide dans l'ampoule A_1 ; lorsque l'orifice O est dégagé, le gaz contenu dans le reste de l'appareil et aspiré par la trompe L_1 remplit à nouveau A_1 ; une manœuvre analogue le refoulera dans l'éprouvette E .

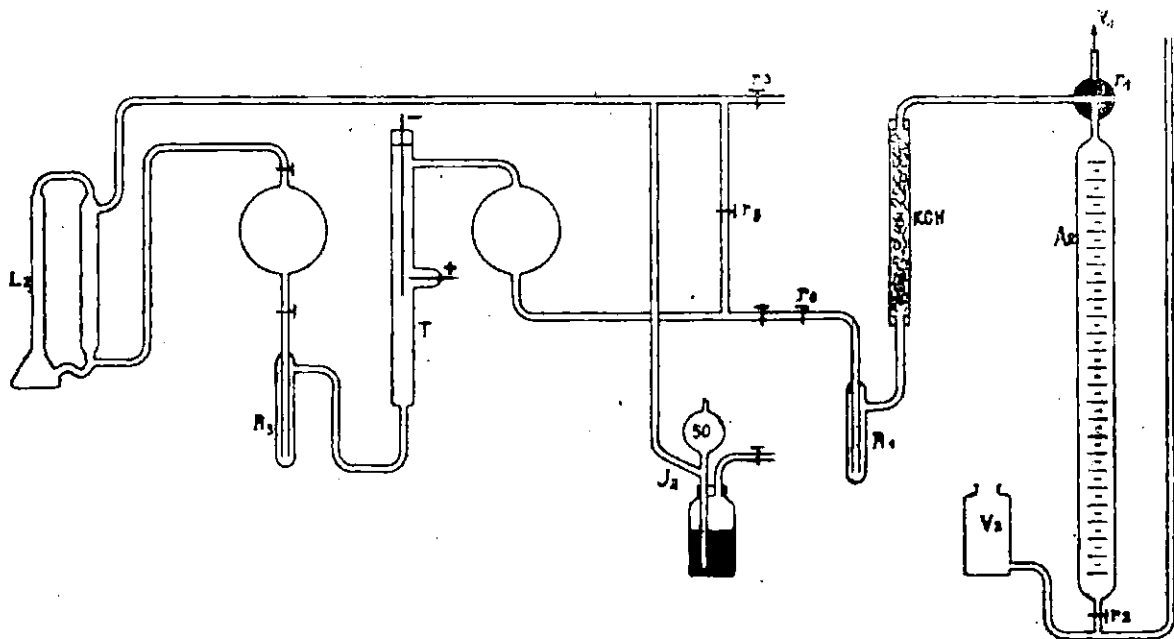
B. — Régime en circuit fermé. — FIG. 2.

Une modification simple du dispositif précédent permet de faire circuler un volume connu de gaz en circuit fermé.

L'introduction d'un volume connu de gaz se fait à l'aide d'une ampoule A_1 cylindrique graduée fermée à ses deux extrémités par des robinets r_1 , r_2 et communiquant avec un vase V_1 contenant du mercure. On commence par remplir l'ampoule de mercure en faisant le vide à la partie supérieure, les deux robinets étant ouverts, le mercure monte et affleure le robinet à 3 voies r_1 que l'on manœuvre alors pour mettre l'ampoule A_1 en communication avec le réservoir V_1 contenant le gaz étudié sous pression; le mercure descend et un volume connu de gaz peut être ainsi enfermé dans l'ampoule sous la pression $H-h$, H = pression atmosphérique, h = différence des niveaux du mercure dans l'ampoule A_1 et dans le vase V_1 .

Le gaz isolé dans l'ampoule A_1 est ensuite aspiré par la trompe de Langmuir L_1 ; il circule alors dans la portion de l'appareil qui constitue le circuit fermé et qui comprend outre le tube de réaction T , deux boules permettant d'opérer sur deux litres de gaz environ et un récipient de condensation R_1 . Ainsi il sera possible de

suivre pendant des temps croissants la transformation partielle d'un volume connu du mélange $N_2 + 3H_2$ en ammoniac jusqu'à ce que l'équilibre soit pratiquement atteint. La simple manœuvre du robinet r_2 permet de passer du fonctionnement en circuit fermé au fonctionnement en circuit ouvert.



APPAREIL POUR LA CIRCULATION DES GAZ EN CIRCUIT FERMÉ

C. — Détermination des quantités de corps produits.

a) *En circuit ouvert.* — Nous avons vu qu'à la sortie du tube de catalyse T, les gaz passent dans un récipient R_2 plongé dans l'air liquide où se condensent les produits de la réaction (l'ammoniac s'y dépose à l'état solide), la fraction qui n'a pas réagi est entraînée et évacuée.

L'expérience étant terminée, c'est-à-dire le tube T ne fonctionnant plus, on laisse le gaz circuler encore quelques instants pour être sûr de recueillir en R_2 tout le produit de synthèse; on ferme alors le robinet r_2 et on fait le vide complet; lorsqu'il est obtenu, on ferme le robinet r_4 . Supposons que le volume compris entre les robinets r_2 et r_4 soit connu et égal à V_0 lorsque le vide existe; si l'on retire le récipient R_2 de l'air liquide et qu'on laisse se vaporiser son contenu, l'ammoniac, par exemple, il va s'établir dans le volume V_0 préalablement vide une certaine pression qui aura pour effet de provoquer une dénivellation H entre les niveaux du mercure dans les deux branches du manomètre M. Lorsque l'équilibre de température est atteint, le gaz occupe le volume $V_0 + v$; le volume v a pour valeur $v = hx$ en appelant x la section intérieure du tube du manomètre M et h la dénivellation dans la branche de gauche par rapport au niveau l_0 observé lorsque le vide règne dans l'appareil. Ainsi à la fin de l'expérience, on a une masse M de gaz occupant un volume $V_0 + hx$ sous la pression H; M est donc connue par la formule :

$$M = (V_0 + hx) a. d. \frac{H}{76} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \quad (1)$$

Dans des expériences préliminaires dans lesquelles au début le vide règne dans l'appareil, on effectue des rentrées progressives d'air à l'aide d'un robinet r_1 auxiliaire; une série de valeurs correspondantes : $H_1, h_1; H_2, h_2, \dots$ est ainsi déterminée et la formule précédente donne les valeurs successives $M_1, M_2, \dots$ de M pour un gaz déterminé de densité d , l'ammoniac par exemple. Il est alors possible de construire la courbe des valeurs de M en fonction de la dénivellation $h = l_0 - l_1$ ou encore plus facilement en fonction de la lecture l_1 que l'on fait sur la branche gauche du manomètre après vaporisation du gaz recueilli et égalisation de la température.

L'emploi de la formule (1) suppose connue la valeur de V_0 et de x . Ces deux constantes de l'appareil sont faciles à calculer par application de la loi de Mariotte.

Détermination de V_0 et de x . — Nous avons dit que le volume V_0 était limité par les robinets r_2 et r_4 , le vide régnant dans cet espace. Supposons qu'en dérivation sur le circuit du gaz soit placé un petit ballon B de volume V connu par un jaugeage préalable; les opérations suivantes sont à effectuer :

(1) d étant la densité du gaz par rapport à l'air.

1° Faire le vide, puis fermer les robinets r_1 et r_2 et isoler le ballon B; soit l_0 la lecture sur les branches du manomètre M;

2° Faire une rentrée d'air à l'aide d'un robinet, auxiliaire r_3 ; soient l_1 et l_2 les lectures respectivement dans les branches gauche et droite de M. L'appareil contient un volume de gaz $V_0 + h_1 x$ sous la pression p_1 avec $h_1 = l_0 - l_1$, $p_1 = l_2 - l_1$;

3° Mettre en communication avec le ballon B; les lectures deviennent l'_1 et l'_2 , et l'appareil renferme un volume de gaz $V + V_0 + h'_1 x$ sous la pression p'_1 avec $h'_1 = l_2 - l'_1$, $p'_1 = l'_2 - l'_1$, V étant connu, la loi de Mariotte permet d'écrire :

$$(V_0 + h_1 x) p_1 = (V + V_0 + h'_1 x) p'_1.$$

En effectuant d'une manière analogue une nouvelle série de mesures, on établira une seconde équation et la résolution du système donnera les valeurs des deux inconnues V_0 et x .

b) *En circuit fermé.* — A la fin d'une expérience, le produit de synthèse est condensé dans le récipient R_2 ; sa formation correspond à une variation de pression Δp , différence entre la pression finale p_1 et la pression initiale p_0 du mélange gazeux. Ces pressions doivent être connues avec précision, car dans ce cas, on opère pendant des temps variables sur un volume assez faible de gaz et lorsqu'en plus la réaction étudiée est équilibrée — ainsi pour l'ammoniac — les valeurs de Δp sont parfois petites; aussi les mesures s'effectuent avec une jauge J, de MacLeod et le rapport $\frac{\Delta p}{p_0}$ indique le pourcentage du mélange gazeux transformé.

2° partie. — SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC.

Nous avons déjà rappelé que M. Jolibois avait réalisé la synthèse de l'ammoniac en faisant circuler le mélange $N_2 + 3H_2$ dans un tube fonctionnant sous le régime de Geissler; les particules métalliques, arrachées à la cathode au cours de la pulvérisation cathodique servent de catalyseur pendant leur parcours entre l'électrode et les parois du tube, c'est-à-dire alors qu'elles sont intimement mélangées au gaz; dans les conditions expérimentales décrites, la teneur en ammoniac dépassait 20 0/0 dans le mélange gazeux final et la température n'atteignait pas 100°. Nous avons repris cette étude pour examiner plus en détail l'influence d'un certain nombre de facteurs : nature et forme des électrodes, forme et régime du tube (débit électrique et pression), etc... dans le double but :

1° De fixer le métal dont l'activité catalytique était la plus élevée dans les conditions optima de fonctionnement du tube;

2° D'augmenter au maximum, en utilisant le meilleur catalyseur, la teneur en ammoniac dans un mélange $N_2 + 3H_2$ de volume donné, c'est-à-dire de déplacer dans le sens de la formation d'ammoniac la réaction équilibrée $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

L'appareil employé a été décrit précédemment; nous avons alors à dessein pris comme exemple pour expliquer son utilisation la synthèse de l'ammoniac. Le catalyseur le plus actif peut être déterminé en comparant pour un certain nombre de métaux la dépense d'énergie électrique correspondant à la formation d'un gramme de NH_3 ; l'appareil fonctionne alors en circuit ouvert, le passage du mélange gazeux $N_2 + 3H_2$ dure un temps convenable pour recueillir une quantité d'ammoniac suffisante et permettre ainsi des mesures précises; on note simultanément les indications d'un voltmètre et d'un ampèremètre d'où l'on déduit l'énergie électrique dépensée au cours de l'expérience.

L'étude du déplacement de l'équilibre vers les hautes teneurs en ammoniac est réalisée en faisant circuler en circuit fermé pendant des durées variables et sous diverses pressions un volume donné du mélange gazeux $N_2 + 3H_2$, sur le meilleur catalyseur déterminé précédemment. La variation $\Delta p = p_0 - p_1$ de pression entre le début et la fin (l'ammoniac étant alors condensé) de l'expérience, indique le

pourcentage $\frac{\Delta p}{p_0}$ du mélange gazeux $N_2 + 3H_2$ transformé en NH_3 .

§ I. — Etude du pouvoir catalytique des différents métaux.

Les éléments suivants ont été essayés : aluminium, antimoine, argent, étain, platine, plomb, silicium, sous des formes diverses :

Baguettes de 5 mm de diamètre et de 50 à 60 mm de long : antimoine, argent, étain.

Fils de 5/10, 5/10, 10/10 mm de diamètre respectivement : aluminium, platine et plomb; ces fils étaient simplement tendus dans l'axe du tube T ou enroulés en spirales plus ou moins serrées.

Feuilles très minces enroulées sur une baguette de verre : étain.

Toiles à mailles serrées : platine.

Baguettes agglomérées avec du silicate de soude et séchées avec précaution: aluminium en poudre, silicium en poudre, argent précipité (séché et pulvérisé).

Le mélange gazeux de composition $N_2 + 3H_2$, et tel qu'il est envoyé à l'atelier de catalyse est livré par l'industrie dans des tubes en acier sous pression de 150 kg/cm²; c'est ce mélange que nous avons utilisé.

Marche d'une expérience. — Il est indispensable que l'ensemble de l'appareil soit étanche, la moindre rentrée d'air en cours de fonctionnement faussera les mesures; en particulier, il se formera de la vapeur d'eau qui se condensera et se congèlera même en R_2 ; aussi avant chaque expérience, le vide est vérifié à l'aide de la jauge J_1 ; il a toujours été meilleur que le 1/100 mm Hg. Le mélange $N_2 + 3H_2$, contenu sous pression dans le réservoir V_1 est purifié par passage dans un tube à potasse qui retient la majeure partie du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, puis dans un récipient B_1 plongé dans l'air liquide où les gaz autres que N et H se condensent. L'admission dans le tube à catalyse T est réglée à l'aide d'un robinet à fuite r_1 que l'on manœuvre (en fonction des indications données d'abord approximativement par le manomètre M puis avec plus de précision par la jauge J_1) pour obtenir la pression désirée: 1,5 mm, 3 mm ou 5 mm Hg en général.

Lorsque le débit du gaz est établi sous la pression voulue, on déclanche le fonctionnement du tube T grâce à l'auto-transformateur réglable; le régime électrique est fixé d'après les indications du voltmètre et de l'ampèremètre; il sera le plus souvent de 10 milliampères et de quelques centaines de volts. Nous ne décrivons pas les phénomènes lumineux bien connus dont le tube de Geissler est le siège suivant la pression. Le fonctionnement du tube est stable au bout de quelques minutes, le récipient R_1 est alors plongé dans l'air liquide, c'est le début de l'expérience ($t = 0$) dont la durée moyenne est 1 heure ($t = 60'$). Au bout de ce temps, le courant électrique est coupé, il est prudent de vérifier à l'aide de la jauge J_1 que la pression n'a pas sensiblement varié; le courant gazeux circule encore quelques minutes pour entraîner les dernières traces d'ammoniac. On ferme alors le robinet r_1 pour faire le vide dans la partie de l'appareil de volume connu V_0 ; lorsque ceci est réalisé, on ferme le robinet r_2 et le récipient R_1 est sorti de l'air liquide. L'ammoniac s'est déposé en cristaux blancs dans le tube intérieur; ils fondent et se vaporisent par réchauffage jusqu'à la température ambiante; le mercure se déplace dans les branches du manomètre M (initialement, dans le vide, les niveaux dans les deux branches correspondaient à la division 1, ils deviennent 1_1 et 1_2 et l'on pose: $h = 1_2 - 1_1$, et $H = 1_2 - 1_1$) et nous avons finalement un volume $V_0 + hz$ (1) d'ammoniac sous la pression H . Nous avons expliqué comment on établit la courbe $M = f(L)$ donnant en fonction de la lecture l (sur la branche de gauche du manomètre) le poids M d'ammoniac formé pendant l'expérience.

Choix du tube de catalyse. — En principe, le tube à réaction en verre Pyrex comprend une partie cylindrique terminée à sa partie supérieure par un rodage qui permet le changement rapide et facile des cathodes simplement suspendues ou tendues (par un ressort) dans l'axe du tube. L'anode située dans un tube latéral étroit est toujours un simple fil de platine. Le métal arraché aux cathodes lors du fonctionnement de l'appareil forme sur les parois de l'appareil un dépôt brillant et opaque sans aucune activité catalytique. L'influence de nombreux facteurs a été étudiée les uns relatifs aux formes du tube: longueur, diamètre, tubes présentant une partie de diamètre plus faible à hauteur des électrodes ou permettant l'arrivée du gaz par la colonne positive, etc..., les autres, relatifs, pour un tube et une cathode donnés, au régime électrique, à la pression, etc..., le catalyseur étant toujours un fil de platine tendu dans l'axe du tube.

Les mesures les plus significatives sont résumées dans les tableaux suivants:

I. — Tubes de formes différentes. — FIG. 3.

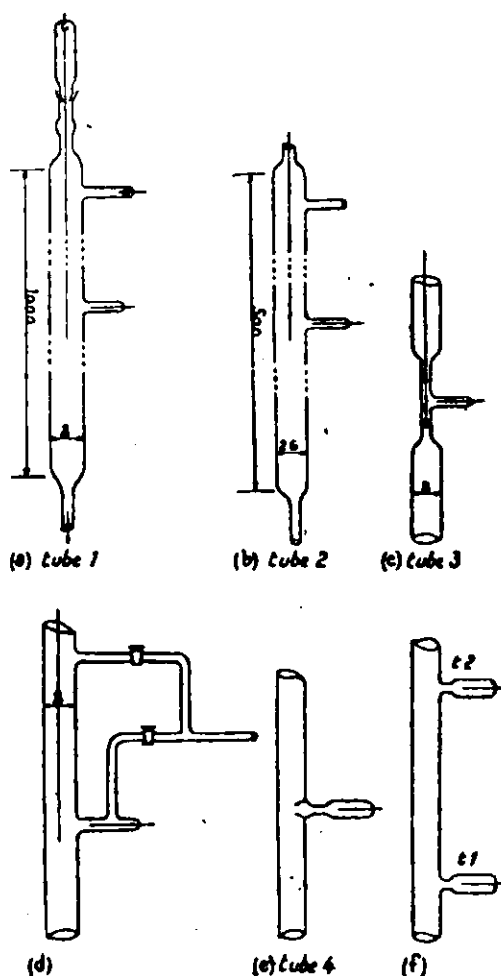
TABLEAU I.

	i. Milliamp.	V. volts	W. watts-h	Pression mm Hg	NH ₃ , mgr/h (1)	W par gr. NH ₃ , (2)
Tube 1, long. 1 m., diam. 8 mm. (a)...	20	435	8,7	2,5	21	415
Tube 2, long. 0 m. 5, diam. 26 mm. (b)...	20	370	7,4	2	17	435
Tube 3-tube 1, étiré à hauteur des électro- des (c).....	20	440	8,8	2	16	550

(1) x = section intérieure du tube du manomètre.

(1) NH₃, mgr/h = milligrammes d'ammoniac formés en une heure.

(2) W par gr. NH₃ = énergie dépensée pour produire un gramme d'ammoniac (en watts-h ur s.).



2. — Cas où le mélange gazeux arrive par la colonne positive.

TABLEAU II.

	i. Milliamp.	V. volts	W. watts-h	Pression mm. Hg	NH ₃ mgr/h	W. par gr. NH ₃
Tube 1, arrivée normale (a).....	10	340	3,4	2	8,5	400
Arrivée par la colonne positive (d).....	10	880	3,8	1,5	8,5	445

3. — Régime électrique.

TABLEAU III.

	i. Milliamp.	V. volta	W. watts-h	Pression mm. Hg	NH ₃ mgr/h	W par gr. NH ₃
Tube 2.....	20	370	7,4	2	17	435
	40	400	15	1,75	30	580

TABLEAU IV.

Tube 3.....	10	385	3,85	2	8	480
	20	440	8,8	2	16	550
	30	540	16,2	1,5	21	770

TABLEAU V.

Tube 4 (e) distance plus grande entre les électrodes.....	10	440	4,4	1,5	11	400
	40	565	22,6	1,5	33	685

4. — *Pression.*

TABLEAU VI.

Tube 1.....	35	660	23,1	1,25	36	640
	40	390	15,6	25	24	650

5. — *Distance entre les électrodes.*

TABLEAU VII.

Tube 3 (e).....	10	385	3,85	2	8	480
Tube 4 (e).....	10	440	4,4	1,5	11	400

De l'ensemble de ces mesures on déduit que :

1° Le simple tube cylindrique de faible diamètre (tube 1) convient très bien; l'influence du diamètre est d'ailleurs faible (tubes 1 et 2) sauf si on freine par trop le débit gazeux au voisinage des électrodes par un rétrécissement (tube 3);

2° L'arrivée du mélange gazeux par la colonne positive ne modifie pas sensiblement les résultats, le voltage est simplement plus élevé;

3° Pour un même tube, l'énergie W nécessaire à la formation d'un gramme d'ammoniac croît très vite avec l'intensité du courant; le régime le meilleur au point de vue stabilité et dépense d'énergie pour recueillir des quantités appréciables d'ammoniac correspond à 10 milliampères;

4° La pression n'influe pratiquement pas sur la valeur de W (tableau 6), le voltage seul est modifié, il suit la loi de Paschen;

5° La distance entre les électrodes intervient; plus elle est réduite, plus le tube fonctionne sous faible voltage (tableau 7) mais lorsque l'anode et la colonne positive sont complètement isolées (anode dans le tube capillaire latéral), l'énergie W diminue nettement.

Nous avons donc adopté pour la suite de cette étude un tube cylindrique analogue au tube 1, mais l'anode est isolée comme dans le tube 4; le régime électrique sera de 10 milliampères sous 400 volts environ pour le platine, la pression variant légèrement au voisinage de 2,5 mm Hg.

Pouvoir catalytique des différents métaux.

Nous connaissons maintenant les conditions les meilleures pour comparer l'activité catalytique des divers métaux étudiés; leur emploi successif dans le tube de réaction a donné lieu aux mesures suivantes :

TABLEAU VIII.

Nature du métal	Formé l'électrode	i. milliamp.	V. volts	W. hor. watts-h	Pression mm/Hg	NH ₃ mgr/h	W. watts-h par gr.NH ₃
aluminium	Fil tendu...	20	285	5,7	2,7	7	810
—	poudre agglomérée...	20	305	6,1	2,25	7	876
Antimoine	Baguette....	10	368	3,68	3,5	9	410
Argent...	Baguette....	10	315	3,15	3,5	7	450
—	Poudre agglomérée.	20	355	7,10	3,75	10,5	680
Étain.....	Baguette....	15	300	4,5	2,25	7	645
Platine...	Fil tendu...	10	340	3,4	2	8,5	400
	Spirale.....	10	440	4,4	1,5	11	400
Plomb....	Spirale.....	10	410	4,1	4	10,2	400
cium..	Poudre agglomérée..	15	450	6,75	2,5	10,2	670

L'examen de ce tableau montre que pour une même intensité de courant l'antimoine, le platine et le plomb sont les meilleurs catalyseurs et d'égale valeur; l'argent vient ensuite, la valeur de W correspondante étant assez voisine des précédentes; l'étain est nettement moins bon, d'ailleurs dans ce cas d'autres phénomènes que la formation d'ammoniac ont été observés, probablement réaction du métal sur l'hydrogène du mélange; l'aluminium enfin est difficile à projeter cathodiquement.

Les cathodes constituées par les métaux en poudre (agglomérées avec quelques gouttes de silicate de soude et séchées avec précaution) donnent lieu à des dépenses d'énergie beaucoup plus grandes que les métaux purs, en particulier pour l'argent.

Dans ces conditions, nous avons adopté, pour l'étude de l'équilibre $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, le platine comme catalyseur; il présente en outre l'avantage de se présenter sous des formes diverses et nous avons déterminé les valeurs de l'énergie W correspondant aux différentes cathodes utilisées.

TABLEAU IX

Forme de la cathode	i. milliamp.	V. volts	W. horaire watts-h.	Pression mm/Hg	NH ₃ mgr/h	W. par gr. NH ₃
Spirale lâche.....	10	342	3,42	1,6	7,6	450
Spirale serrée.....	10	350	3,50	1,9	8,75	405
Toile plane.....	10	362	3,62	2,25	8,4	430
Toile enroulée.....	10	336	3,36	4,5	9,2	365

§ II. — Etude de l'équilibre $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

Cette étude comporte deux parties relatives respectivement à la synthèse et à la dissociation de l'ammoniac.

A. — Synthèse de l'ammoniac.

Pour cette étude, l'appareil fonctionne en circuit fermé; le platine utilisé comme catalyseur est sous forme de toiles à mailles serrées et de ressorts dont les spires doivent avoir un écartement convenable pour que le régime du tube soit stable (I); nous avons toujours opéré avec un courant de 10 milliampères, le voltage variant suivant la pression de 350 à 450 volts. En cours d'expérience, le voltage augmente très vite au début, puis plus lentement; cette variation de 20 à 50 volts suivant les conditions correspond à la diminution de pression par formation d'ammoniac et renseigne qualitativement sur la vitesse d'approche de l'équilibre.

Marche d'une expérience. — Un volume donné de mélange gazeux est introduit dans l'appareil en opérant comme nous l'avons indiqué antérieurement. La pression doit être supérieure à celle sous laquelle on désire opérer; on l'ajuste ensuite à la valeur voulue p_0 en manœuvrant le robinet r_1 (la trompe de Langmuir L_1 aspirant le gaz en excès) d'après les indications fournies par la jauge J_1 ; cette mesure de la pression doit être faite avec précision, et pour qu'elle soit comparable avec celle qui sera effectuée en fin d'expérience, le récipient R_1 plongé momentanément dans l'air liquide. La trompe de Langmuir L_1 est ensuite mise en route pour assurer la circulation du gaz; après quelques minutes, le tube T est mis en fonctionnement; c'est le début de l'expérience ($t = 0$) qui dure jusqu'à l'instant t fixé; le courant est alors coupé et le récipient R_1 plongé dans l'air liquide. La circulation des gaz est maintenue jusqu'à ce que tout l'ammoniac contenu dans le mélange soit congelé dans R_1 , après quoi la trompe L_1 est arrêtée. Une mesure à la jauge J_1 donne la nouvelle valeur p_1 de la pression; le rapport $\tau = \frac{\Delta p}{p_0}$ avec $\Delta p = p_0 - p_1$ fait connaître le pourcentage τ du mélange gazeux $N_2 + 3H_2$ transformé en ammoniac.

Pour connaître la limite pratique correspondant à l'équilibre $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ dans des conditions expérimentales données (pression initiale et régime électrique), il est commode de suivre en fonction du temps t les variations de τ . Aussi on effectue des expériences consécutives de durées croissantes : 15', 30', 60', 120'... La mesure de la pression p_1 étant effectuée à la fin d'une expérience, il suffit de sortir le récipient R_1 de l'air liquide et de remettre en route la trompe L_1 . Une fois le retour à la température ambiante réalisé, la circulation des gaz rétablie, une nouvelle expérience peut être effectuée; des valeurs successives $p_1, p_2, \dots, p_n$ on déduit :

$$\Delta p_1 = p_0 - p_1, \dots, \Delta p_n = p_0 - p_n \text{ et } \tau_1 = \frac{\Delta p_1}{p_0}, \dots, \tau_n = \frac{\Delta p_n}{p_0}$$

Mesures. — Dans les tableaux suivants, nous avons résumé les principales mesures :

1. Cathode : spirale de platine à spires lâches (en circuit ouvert W par g NH₃ = 450 watts-heure).

TABLEAU II.

Pression initiale $p_0 = 3,5$ mm environ (lecture $l_1 = 351$ au lieu de 350. Sur l'échelle 1 mm de mercure correspond à 100 mm.

Tempst	Δp (Δl)	$\Delta p/p_0$ ($\Delta l/l_1$)	O/O NH ₃ dans mél. final
15'	65,5	19,1	10,5
30'	84,5	24	13,6
60'	92,5	26	15
120'	93	26,6	15,3

(1) Pour une distance trop faible entre deux spires voisines, de petits arcs s'amorcent.

TABLEAU III.

Pression initiale $p_0 = 2,5$ mm environ (lecture $l_1 = 243,5$).

Tempst	Δp (Δl)	$\Delta p/p_0$ ($\Delta l/l_1$)	O/O NH_3 dans mél. final
15'	57,5	23,6	13,4
45'	69	28,3	16,5
60	70	28,75	16,75
180'	71	29	17

TABLEAU IV.

Pression initiale $p_0 = 1,5$ mm environ (lecture $l_1 = 146,5$).

Tempst	Δp (Δl)	$\Delta p/p_0$ ($\Delta l/l_1$)	O/O NH_3 dans mél. final
15'	51,5	35,5	21,3
45'	52,5	35,8	21,8

2. Cathode : spirale de platine à spires serrées (en circuit ouvert W par g NH_3 = 405 watts-heure).

TABLEAU V

Tempst	Pression p_0	Δp (Δl)	$\Delta p/p_0$ ($\Delta l/l_1$)	O/O NH_3 dans mélange final
60'	3,5 mm ($l_1 = 338,5$)	137	40,5	25,4
60'	2,5 mm ($l_1 = 240$)	103	42,9	27,3
60'	1,5 mm ($l_1 = 143$)	73	51,1	34,3

3. Cathode : toile de platine plane (en circuit ouvert W par g NH_3 = 430 watts-heure).

TABLEAU VI

Tempst	Pression p_0	Δp (Δl)	$\Delta p/p_0$ ($\Delta l/l_1$)	O/O NH_3 dans mélange final
30'	3,5 mm ($l_1 = 330$)	62	18,8	10,4
45'	1,5 mm ($l_1 = 153$)	32,5	21,2	11,8

4. Cathode : toile de platine enroulée en cylindre (en circuit ouvert W par g NH_3 = 365 watts-heure).

TABLEAU VII

Tempst	Pression p_0	Δp (Δl)	$\Delta p/p_0$ ($\Delta l/l_1$)	O/O NH_3 dans mélange final
60'	2,5 mm ($l_1 = 241$)	72	30	17,6
30'	1,5 mm ($l_1 = 149$)	52	36,25	22,1

Résultats. — 1° Pour une même électrode et sous la même pression, l'équilibre est sensiblement atteint après un temps de fonctionnement qui varie de 15' à 1 h lorsque la pression augmente de 1,5 à 3,5 mm;

2° Pour une même électrode, à la limite pratique de l'équilibre, la quantité d'ammoniac formée est d'autant plus élevée que la pression est plus faible;

3° A toutes pressions la meilleure forme d'électrode est celle d'une spirale à spires rapprochées (pas moyen de l'hélice : 6/10 mm); viennent ensuite le cylindre constitué par une toile à mailles serrées, la spirale à spires lâches, enfin la toile plane;

4° Les conditions optima de formation de l'ammoniac correspondent donc à l'emploi d'une cathode de platine constituée par un ressort dont les spires sont distantes de 6/10 mm en moyenne; le régime électrique étant 10 milliampères, 400 volts, la pression 1,5 mm, la durée de l'expérience 15'. Il est possible ainsi de transformer 50 O/O du gaz $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ en ammoniac dont la teneur atteint 34 O/O dans le mélange final.

B. — Dissociation de l'ammoniac.

L'étude complète de l'équilibre $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ exigeait la réalisation, dans des conditions expérimentales très voisines, de la dissociation et de la synthèse de l'ammoniac; les opérations successives suivantes ont été effectuées :

a) *Préparation de NH_3 .* — L'appareil fonctionne d'abord en circuit ouvert pendant un temps suffisant pour recueillir dans le récipient R₁ (plongé dans l'air liquide) une quantité d'ammoniac convenable. La cathode utilisée est la toile de

platine enroulée en cylindre pour laquelle la valeur de W déterminée précédemment (page 6) est 365 w-h; le régime électrique est 10 milliampères sous 310 volts. L'ammoniac condensé est ensuite vaporisé dans la portion de l'appareil qui constitue le circuit fermé et la pression est ajustée à la valeur voulue p_0 .

b) *Dissociation de NH_3* . — La pression initiale $p_0 = 2$ mm environ (lecture $p_0 = 193,5$ mm) étant mesurée à la jauge J_1 , successivement la Langmuir L_1 , puis le tube T sont mis en marche, le débit est réglé à 10 milliampères sous 460 volts (au départ mais à $t = 30'$, par suite de l'augmentation de pression le voltage baisse à 425 volts, il reste sensiblement constant ensuite).

Après 30' de fonctionnement la pression totale P du mélange gazeux (N, H, NH_3) est mesurée (Langmuir L_1 , arrêtée); les vapeurs successives de P en fonction du temps (expériences consécutives de 30' chacune) indiquent la vitesse d'approche de l'équilibre; les mesures sont les suivantes :

Temps.....	30'	60'	90'	120'
Pressions P (lectures).....	320	383,5	388	338,5

L'équilibre est donc atteint après 2 heures; dès lors, l'ammoniac est condensé (récipient R_1 dans l'air liquide) et le mélange $N + 3H$ est évacué; lorsque le vide règne dans le circuit fermé, on l'isole et on laisse NH_3 condensé se vaporiser; la pression partielle de l'ammoniac, après retour à la température ambiante, correspond à la lecture 1 = 63,5. La dissociation a donc porté sur :

$$100 - 1,1 = 100 - 193,5/68,5 = 100 - 80,4 = 69,6 \text{ 0/0}$$

de l'ammoniac initial.

Autrement dit, le mélange gazeux à l'équilibre correspond à 30,4 parties de NH_3 , non dissocié et à $2 \times 69,6 = 139,2$ parties d'azote et d'hydrogène; sa composition est donc :

$$(NH_3) = \frac{30,4}{30,4 + 139,2} = \frac{30,4}{169,6} = 17,9 \text{ 0/0} \quad (N + 3H) = \frac{139,2}{169,6} = 82,1 \text{ 0/0}$$

Sa pression totale à la température ambiante (20°) est 3,4 mm (lecture 338,5).

c) *Synthèse de NH_3* . — On enferme dans le circuit fermé du mélange $N + 3H$ à une pression p_0 telle qu'après combinaison partielle, le mélange NH_3, N et H en équilibre ait une pression voisine de celle mesurée précédemment : 3,4 mm.

Le calcul de p_0 est facile d'après les résultats précédents; en effet, les pressions (lectures) étaient : pression totale $P = 338,5$; pression partielle $P_{NH_3} = 63,5$, d'où $P_{N+3H} = 338,5 - 63,5 = 274,5$. Or, pour obtenir $P_{NH_3} = 63,5$, il faut partir d'une pression double du gaz $N + 3H$, soit 127 mm. Autrement dit, le mélange en équilibre : NH_3, N et H (tel qu'il a été préparé lors de la dissociation de NH_3) doit pouvoir être obtenu — si l'on a réellement atteint l'équilibre — à partir du gaz $N + 3H$ sous la pression initiale $274,5 + 127 = 401,5$ mm.

Effectivement, du gaz $N + 3H$ est introduit dans le circuit fermé sous la pression $p_0 = 407,5$. Après 2 heures de fonctionnement du tube (même durée que lors de la dissociation de NH_3) sous un régime de 10 milliampères et 285 volts (au départ, mais le voltage monte rapidement à 410 volts par suite de la diminution de pression), la pression est devenue $p = 285$; la quantité de gaz $N + 3H$ transformé est donc :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{407,5 - 285}{407,5} = 30,1 \text{ 0/0}.$$

Le taux de combinaison est donc très voisin du taux de dissociation 30,4 0/0 mesuré précédemment; le mélange gazeux ainsi préparé contient :

Sa composition est donc :

$$(NH_3) = \frac{15,05}{69,9 + 15,05} = 17,7 \text{ 0/0} \quad (N + 3H) = \frac{69,9}{69,9 + 15,05} = 82,3 \text{ 0/0}.$$

Les résultats auxquels nous sommes parvenus montrent que l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint; à la précision des mesures près et compte tenu également des légères différences dans les conditions expérimentales (pression et régime électrique), le système gazeux à l'équilibre a bien la même composition que l'on porte de l'ammoniac pur ou du mélange $N + 3H$.

Température apparente de la décharge. — Nous avons dit au début de cette étude que la synthèse de l'ammoniac était réalisée sans que la température du tube au voisinage des électrodes dépasse 100° et nous venons de voir que l'équilibre thermodynamique est néanmoins atteint. Il est intéressant d'évaluer la « température apparente de la décharge (1) », c'est-à-dire la température T à laquelle devrait être

(1) . Comparaison entre les effets de l'étincelle électrique et la dissociation thermique.

porté le gaz contenu dans le tube de réaction pour que sa pression demeurant invariable, son état chimique à la température T soit identique à celui qu'avait produit la décharge ». Dans le cas de l'ammoniac, M. Montagne a établi un nomogramme (1) qui permet en particulier de connaître la température apparente T lorsque la pression et la concentration relative (2) de l'ammoniac dans le mélange sont connues.

En reprenant les chiffres trouvés dans les expériences précédentes, la composition du mélange gazeux est donnée en concentrations relatives

$$C_{NH_3} = 0,179 \quad (P_{NH_3} = 17,9 \text{ O/O}) \quad C_{N+3H} = 0,821 \quad (P_{N+3H} = 82,1 \text{ O/O}).$$

la pression totale du mélange gazeux à l'équilibre est $P = 3,4 \text{ mm}$ (lecture 338,5). A l'aide du nomogramme et des valeurs de C_{NH_3} et de P on trouve par un simple alignement la température apparente $t = 51^\circ \text{ C}$.

Conclusion.

Nos résultats confirment les phénomènes catalytiques intenses auxquels donnent lieu la pulvérisation cathodique de certains métaux et observés pour la première fois par M. Jolibois (*loc. cit.*). L'étude complète de l'influence de divers facteurs : pression, régime électrique, nature et forme des électrodes, etc..., a permis d'obtenir, dans les conditions optima, l'ammoniac à une concentration dépassant 50 O/O dans le mélange gazeux final, c'est-à-dire à une concentration qu'aucun procédé n'a permis jusqu'ici de réaliser à ces basses pressions. D'autre part, nous avons atteint l'équilibre thermodynamique et précisé la valeur de la température apparente de la décharge.

Une dernière expérience a été réalisée pour montrer que la cathode seule intervient dans cette synthèse. A cet effet, le gaz $N + 3H$ circule uniquement dans la colonne positive, les deux électrodes étant placées à l'intérieur de tubes t_1 et t_2 , étroits soudés latéralement au tube T (fig. 3 f).

Le montage électrique a été modifié car avec ce nouveau dispositif, il faut, pour amorcer la décharge, un voltage atteignant 3.000 volts et ensuite le régime stable correspondant à un débit de 10 milliampères sous 1.850 volts lorsque la pression du gaz est de 2,5 mm Hg. La colonne positive remplit alors tout l'espace compris entre t_1 et t_2 (leur rose de l'hydrogène); la pulvérisation cathodique appréciée d'après le dépôt métallique sur les parois du tube T (en face de t_1 et t_2) est très faible même après une durée de fonctionnement de l'appareil de plusieurs heures. On constate alors que la quantité d'ammoniac formée est extrêmement petite et ne peut être mesurée avec précision.

N° 54. — Réduction de l'oxyde de mésityle par le butylate secondaire d'aluminium; par J. DŒUVRE (8.3.43).

La réduction de l'oxyde de mésityle par le butylate secondaire d'aluminium employé en excès conduit à l'alcool éthylénique correspondant à la cétone, et, en outre, ce dernier alcool est le siège d'une déshydratation aboutissant à un mélange d'hydrocarbures diéniques formés surtout par le méthyl-2 pentadiène-1.3 accompagné par le méthyl-4 pentadiène-1.3.

En vue d'autres recherches, ayant eu besoin de préparer le méthyl-4 pentène-3 ol-2, $CH_3-C(CH_3)=CH-CHOH-CH_3$, nous avons pensé à réduire l'oxyde de mésityle à l'aide de l'isopropylate d'aluminium (1-2). Mais les restrictions actuelles ne nous permettant pas de nous procurer du propanol-2 nous avons été conduit à lui substituer le butanol-2, qui a déjà reçu à ce titre quelques applications (3-4). Nous avons fait agir le butylate secondaire d'aluminium employé en excès, et nous avons obtenu l'alcool attendu (rendement 25 O/O), tandis qu'en même temps prenait naissance une assez forte proportion d'hydrocarbures diéniques (20 O/O) provenant de la déshydratation de cet alcool, déshydratation qui a pu être accentuée par la présence de l'excès d'alcoolate, ou même par les traces d'iode ajouté comme catalyseur pour préparer le butylate.

Diacétone-alcool. — Ce céto, qui sert à engendrer l'oxyde de mésityle, s'obtient en condensant l'acétone sur elle-même sous l'influence de la baryte hydratée (5 à 7,29) : une opération effectuée avec un extracteur de Soxhlet, selon Colonge (7), a conduit, après 24 heures d'ébullition, à un rendement de 50 O/O.

Le **diacétone-alcool**, qui par oximation à froid titre 99 O/O, possède les propriétés suivantes :

(1) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1424.

(2) La concentration relative étant le rapport du nombre de molécules du constituant envisagé au nombre total de molécules présentes.

$E_{b,11}$: 61° ; $d_4^{16} = 0,942$; $d_4^{17} = 0,941$; $n_D^{16} = 1,4238$; $n_D^{16} = 1,4252$; $n_D^{16} = 1,4310$; d'où :

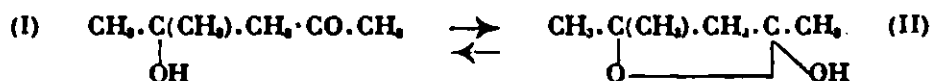
	C	D	F	F-C
Rm. observée.....	81,40	81,53	81,90	0,50
Rm. calculée (forme cétoI I)	81,80	81,44	81,79	0,49
Rm. calculée (forme époxanol II)	81,41	81,56	81,90	0,49

Tension superficielle, γ_{11} , = 30,9 dyn/cm; d'où parachor observé = 290,9; le parachor calculé varie quelque peu selon les incréments utilisés et selon la forme structurale :

	Incréments de Sugden (9)	Incréments de Sugden et valeur de OH = 80,4 (10)	Incréments de Mumford et Philipps (11)
Forme cétoI (I)	297,2	290,5	299
Forme époxanol (II)	285,6	278,9	286

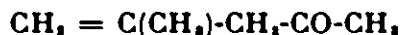
Viscosité, η_{11} , = 0,0338 c. g. s.; d'où la valeur 393,6 pour l'expression désignée par Mott Sounders (12) sous le nom de constante constitutionnelle de viscosité, tandis que l'addition des incréments correspondant à la forme cétoI donne 407,2; le calcul n'a pu être fait pour la forme époxanol par suite de l'ignorance de la valeur de l'incrément du cycle.

Ces mesures physiques présentaient de l'intérêt pour mettre en évidence l'existence éventuelle de plusieurs formes structurales; en effet, en même temps que la forme classique cétoI (I) on peut envisager une forme époxanol (II) en équilibre avec la première :



L'indice de carbonyle est exclusivement en faveur de la structure (I) mais on peut penser aussi qu'au cours du dosage l'équilibre se déplacerait rapidement vers la gauche. Les mesures réfractométriques n'autorisent pas à prendre parti. L'examen des différentes valeurs du parachor, à condition de faire intervenir la valeur particulière de OH, conduit à choisir la forme cétonique. L'incertitude qui persiste oblige à avoir recours à d'autres méthodes pour aboutir à une conclusion ferme.

Oxyde de mésityle. — Pour déshydrater le cétoI nous le distillons lentement en présence d'une petite quantité d'anhydride sulfureux gazeux: le rendement est quantitatif. Après la neutralisation des traces d'acide par CO_2HNa , on dessèche la cétone éthylénique par distillation en présence de C_2H_5 qui entraîne l'eau dans les premières portions (13). L'oxyde de mésityle distille sous 130 mm entre 79° - 81° , la majeure partie passe entre 80° - 81° corr. et montre l'indice $n_D^{20} = 1,4480$, et on peut remarquer que la température de distillation s'étale moins que dans le cas où l'iode sert de catalyseur de déshydratation. L'oximation conduit, après une heure de contact à la température ordinaire, à une teneur de 99 0/0. Nous avons recherché dans quelle mesure il comprenait la forme méthénique :



dont l'existence, à raison de 20 0/0, a été reconnue, à l'aide de l'effet Raman, par G. Dupont et M^U. Menut (2); à cet effet, nous avons eu recours à la méthode d'ozonolyse que nous avons décrite antérieurement (14): l'opération a été faite sur un mélange, refroidi à -15° , d'acétate d'éthyle et d'acide acétique contenant $1/2 \cdot 10^{-2}$ mol/g de cétone dans 5 cm³ de solution, et le dosage colorimétrique du méthanal, formé après réduction, a indiqué 8 0/0 de forme méthénique.

Réduction par l'alcoolate d'aluminium. — On emploie de l'aluminium en semoule (18 g), additionné d'iode (0,5 g) et de chlorure mercurique (0,5 g), sur lequel on fait couler, durant 1 heure, du butanol-2 (270 g) desséché à l'aide de SO_2Mg ; on déclenche la réaction par un léger chauffage et on termine en maintenant pendant 1 heure une douce ébullition. Après refroidissement, on ajoute 108 g d'oxyde de mésityle, et on peut remarquer qu'il y a un fort excès d'alcoolate. On chauffe à légère ébullition et on fait distiller, à l'aide d'une colonne, au cours de plusieurs heures, depuis la température de 75° jusqu'à 84° , approximativement 75 g d'un liquide A; puis sous pression réduite, $E_{b,11}$: 72° , on sépare la majeure partie du butanol en excès. Le résidu additionné de 70 g d'eau est soumis à trois extractions à l'aide d'éther, ce qui donne la solution étherée B contenant l'alcool éthylénique et divers produits de condensation.

Hydrocarbures. — *Méthylpentadiènes.* — Le liquide A qui contient des hydrocarbures et de la butanone est soumis à une rectification soignée: on recueille entre 73° et 76° environ 25 g d'un liquide formé en majeure partie par des hydro-

carbures avec peu de butanone, cette dernière cétone est éliminée d'une manière très avancée par plusieurs lavages à l'eau. Après dessiccation à l'aide de SO_4Mg nous obtenons un liquide incolore, E_b_{760} : $76^\circ\text{--}76,5^\circ$ corr., qui est constitué par un mélange de méthylpentadiènes; il possède une odeur forte mais moindre que celle de l'isoprène; abandonné à l'air il ne tarde pas à se polymériser pour devenir, après quelques jours, visqueux, tandis que, conservé en tube scellé, il demeure sans altération sensible. L'analyse élémentaire, pratiquée à l'aide du chromate de plomb, indique: $\text{C } 0/0 = 86,6$; $\text{H } 0/0 = 12,5$; la théorie pour C_5H_{10} exige: $\text{C } 0/0 = 87,8$; $\text{H } 0/0 = 12,2$; le léger déficit dans la teneur en carbone peut vraisemblablement résulter de la grande volatilité de ce corps.

Il présente les constantes ci-après:

E_b_{760} : $76^\circ\text{--}76,5^\circ$ corr. $d_{4,6}^{20} = 0,728$ $n_D^{15,6} = 1,4462$ $n_D^{15,6} = 1,4508$ $n_D^{15,6} = 1,4628$

d'où:

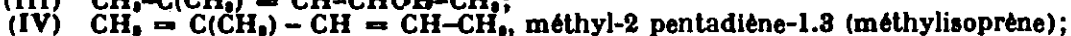
	C	D	F	F-C
Rm. observée.....	30,08	30,35	31,04	0,96
Rm. calculée C_5H_{10}	28,77	28,97	29,42	0,65
Exaltation moléculaire.....	1,31	1,38	1,62	0,31
Exaltation spécifique.....	1,60	1,68	1,97	47 0/0

L'exaltation de la réfraction et de la dispersion moléculaires sont en faveur d'un système de doubles liaisons conjuguées, et non pas d'un système allénique pour lequel l'exaltation moléculaire se montre en moyenne être de l'ordre de 0,5 (21). L'expression, $n-0,5 d$, appelée « refractivity intercept » (20), atteint, pour la raie D, la valeur 1,0868, valeur qui s'accorde avec la valeur moyenne, 1,0877, présentée par la famille des alcadiènes à système conjugué.

La dispersion spécifique de la réfraction (16 à 19), pour l'expression $(n_D - n_C) 10^4/d$, équivaut à 228, et la dispersion spécifique relative (15), pour l'expression $(n_D - n_C) 10^4/n_C - 1$ correspond à 372; pour la famille des alcadiènes à système conjugué on observe les valeurs moyennes ci-après: dans le premier cas, 222; dans le second, 368.

En plus de ces arguments physico-chimiques, nous avons déterminé l'indice de non-saturation par un mélange acide de bromure et de bromate de potassium, en présence de CCl_4 , et nous avons trouvé, pour un P. M. de 82, les valeurs suivantes: après un contact de 45 m., 1,58 double liaison; après 2 h, 1,60 double liaison; et après 18 h, 1,73 double liaison; cette augmentation progressive avec le temps est un phénomène fréquemment rencontré auprès des alcadiènes à système conjugué. En outre, le mélange des hydrocarbures agité avec une solution aqueuse de SO_2 donne, après plusieurs heures de contact, un précipité blanchâtre.

Constitution des hydrocarbures. — Ces corps proviennent de la déshydratation des méthylpenténols. Si nous faisons abstraction du méthyl-4 pentène-4 ol-2 qui est peu abondant, l'élimination d'eau va porter essentiellement sur le méthyl-4 pentène-3 ol-2 (III); et puisque la formation d'hydrocarbure allénique semble exclue et que nous avons affaire à un système conjugué, il reste deux formes possibles à retenir: la structure (IV) qui résulte de l'élimination symétrique de restes H et OH de part et d'autre de la double liaison, et le schéma (V) qui correspond à l'élimination vicinale:



La confirmation de la présence simultanée de ces deux sortes d'hydrocarbures est faite par ozonolyse: la forme IV engendre en particulier du méthanal et de l'éthanal; la forme (V) du méthanal et de l'acétone.

La recherche de l'éthanal est menée de la manière suivante: l'hydrocarbure (0,16 g) dilué dans de l'acide acétique (10 cm^3) et de l'eau (0,25 cm^3) est refroidi par de la glace et soumis à l'action de l'ozone. Après addition de 40 cm^3 d'eau, on fait, par une légère ébullition, dégager au travers d'une colonne la partie gazeuse dans un mélange comprenant 0,7 g de dimédon et 250 cm^3 d'eau; on y recueille, après 18 heures de contact, un précipité blanchâtre fondant à $139^\circ\text{--}140^\circ$ qui correspond à l'éthylidène-diméthone pour laquelle il a été indiqué, $F = 139^\circ$ (22); $F = 142^\circ$ (23). Tenant compte de la solubilité de ce produit dans l'eau, nous trouvons qu'il représente 43 0/0 de l'hydrocarbure mis en jeu; naturellement nous ne décelons qu'une fraction de la chaîne $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} -$, puisque cette dernière donne aussi par ozonolyse de l'acide acétique. Il faut remarquer, en outre, que l'ozonolyse de la structure IV conduit à de l'acide pyruvique qui, éventuellement, pourrait fournir de l'éthanal.

La détermination du groupement méthénique terminal est faite par l'estimation colorimétrique du méthanal selon la méthode que nous avons indiquée (14); la concentration de la solution ozonisée comprenait 10^{-3} mol/g de substance pour

5 cm³ de solution, et la détection du méthanal mise en route immédiatement a indiqué une valeur de 60 0/0. Nous devrions trouver 100 0/0 de forme méthénique, mais il faut tenir compte que nous avons affaire à des alcadiènes à système conjugué qui, à l'égard de l'ozone, manifestent souvent des anomalies en ne laissant percevoir qu'une partie de leurs doubles liaisons : l'isoprène, par exemple, ne montre apparemment qu'une double liaison.

Le dosage de l'acétone a été conduit selon la technique que nous avons décrite (25) : la première distillation des produits d'ozonolyse, qui a duré 1 h. 45 m., a été suivie d'une rectification en présence de MnO₂K acétique. Le deuxième distillat ne contient plus d'aldéhyde et donne une dinitro-2.4-phénylhydrazone fondant à 125° qui ne subit pas de dépression avec la même hydrazone de l'acétone; il montre, par dosage, une teneur de 23 0/0 en acétone.

De l'ensemble des mesures précédentes nous pouvons faire une estimation approximative de la composition du mélange des hydrocarbures, savoir : 3 parties de méthylisoprène (IV) et 1 partie de la forme V. La déshydratation de l'alcool éthylénique s'oriente dans un sens analogue à celui qui a été observé sous l'influence d'autres agents, soit par Bacon et Farmer (26), soit par G. Dupont et M^{lle} Menut (2).

Alcool éthylénique. — A partir de la solution étherée B, qui est soumise à plusieurs rectifications, on sépare en particulier :

1° Eb ₁₀₀ : 87°-95°.....	86 g	(alcool éthylénique.
2° Eb ₁₀₀ : 65°-80°.....	15 g	} produits de condensation.
3° Eb ₁₀₀ : 80°-120°.....	22 g	

De la portion 1, on isole, Eb₁₀₀ : 92°-94° corr., une fraction de 15 g qui correspond à l'alcool éthylénique; c'est un liquide incolore, d'odeur assez forte à peine agréable, qui présente les constantes : Eb₁₀₀ : 138°-140° corr.; $d_4^{15} = 0,840$; $n_D^{15} = 1,4377$; d'où Rm. observée = 31,26; Rm. calculée = 30,96. L'indice d'hydroxyle indique 90 0/0 par CH₃MgI dans l'oxyde d'éthyle. L'indice de non saturation, après un contact d'une heure, marque, pour un P. M. de 100, une teneur de 1,09 double liaison. L'oximation, qui montre moins de 1 0/0, confirme l'absence de cétone. L'analyse élémentaire fait connaître : C 0/0 = 71,9; H 0/0 = 12,3; la théorie pour C₄H₈O exige : C 0/0 = 72,0; H 0/0 = 12,1.

L'alcool éthylénique que nous avons isolé est constitué par le méthyl-4 pentène-3 ol-2 (III); en effet la petite fraction de méthyl-4 pentène-4 ol-2, qui pourrait éventuellement s'être formée, a été éliminée à la faveur de son point d'ébullition de 130° qui est notablement plus bas (27-28). L'alcool (III) a été obtenu précédemment par G. Dupont et M^{lle} Menut (2) à partir de l'oxyde de mésityle, et aussi par Bacon et Farmer (26) qui condensèrent l'aldéhyde CH₃-C(CH₃) = CH-CHO avec CH₃MgI et qui mentionnent un point d'ébullition de 137°-138°.

Des expériences signalées ci-dessus, il semble apparaître que, si l'on se propose comme but principal la préparation du méthylpenténol, on aurait intérêt, pour en améliorer le rendement, à chercher à éviter l'addition d'iode au début de la réaction, et surtout à réduire notablement la proportion d'alcoolate :

(1) LUND, *Ber.*, 1937, 70, 1520. — (2) G. DUPONT, M^{lle} MENUT, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1215. — (3) DÈUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1934, 1, 201. — (4) KANDEL, *Ann. chim.*, 1939, 11, 109. — (5) KYRIAKIDES, *J. am. chem. Soc.*, 1914, 36, 534. — (6) *Organic syntheses*, 1921, 1, 45. — (7) COLONGE, *Thèse doc.*, Lyon, 1930, p. 20. — (8) ROTHERA, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, 211. — (9) SUGDEN, *J. chem. soc.*, 1924, 185, 1177. — (10) BHATNAOAR, SINGH, *J. chim. phys.*, 1928, 25, 21. — (11) MUMFORD, PHILIPPS, *J. chem. Soc.*, 1929, p. 2112. — (12) MOTT SOUNDERS, *J. am. chem. Soc.*, 1938, 60, 154. — (13) DÈUVRE, *Bull. soc. chim.*, 1926, 33, 1595. — (14) DÈUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1936, 3, 612. — (15) DÈUVRE, *Bull. soc. chim.* (section de Lyon novembre 1942). — (16) DARMOIS, C. R., 1920, 171, 952. — (17) AUBERT et MOUTTE, *Ann. comb. liq.*, 1929, 4, 683. — (18) WARD, *Ind. E. C. (an.)*, 1934, 6, 396. — (19) WARD, KURTZ, *Ind. E. C. (an.)*, 1938, 10, 559. — (20) KURTZ et HEADINOTON, *Ind. E. C. (an.)*, 1937, 9, 21. — (21) BOUIS, *Ann. chim.*, 1928, 3, 442. — (22) VORLANDER, *Z. anal. chem.*, 1929, 77, 241. — (23) SPATH SCHMID, *Ber.*, 1940, 78, 243. — (24) DÈUVRE, *Bull. soc. chim.*, 1936, 3, 615. — (25) DÈUVRE, *Bull. soc. chim.*, 1929, 45, 140. — (26) BACON, FARMER, *J. chem. soc.*, 1937, p. 1065. — (27) KENYON, YOUNG, *J. chem. Soc.*, 1938, p. 1452. — (28) G. DUPONT, M^{lle} DARMON, *Bull. soc. chim.*, 1939, 6, 1208. — (29) BOURDIOL, CALCAGNI, DUCASSE, *Bull. soc. chim.*, 1941, 8, 875.

N° 55. — Spectres d'absorption infra-rouges et modes de vibration de quelques chlorates métalliques; par M^{lle} Nanine DUVEAU (29.1.43).

Nous avons préparé 18 chlorates métalliques qui ont été étudiés entre les fréquences de 550 et 1.700 cm⁻¹. Les spectres d'absorption se laissent interpréter en considérant les modes de vibration de l'ion ClO₃⁻. Celui-ci, en conformité avec les résultats d'autres auteurs, obtenus au moyen des spectres de diffusion ou des rayons X, possède vraisemblablement une structure pyramidale.

I. — Les modes de vibration des molécules peuvent s'étudier, on le sait, soit au moyen des spectres de diffusion (effet Raman), soit au moyen des spectres d'absorption ou de réflexion infrarouges. Nous commencerons par rappeler, pour les chlorates métalliques, les études qui ont été faites antérieurement sur l'ion ClO_3^- , au moyen de ces deux techniques.

Schaefer et Schubert (1) se sont servis de cristaux de chlorates des métaux alcalins pour obtenir des spectres de réflexion infrarouges; ils donnent trois maxima vers $10,5 \mu$ (961 cm^{-1}), 16μ (625 cm^{-1}) et 20μ (500 cm^{-1}); la position du dernier étant moins sûre que celle des deux autres; pour ClO_3Na , entre 20 et 100μ , Laski (2) a trouvé deux autres maxima vers 25μ (400 cm^{-1}) et 83μ (120 cm^{-1}).

A l'état de poudre, Parodi (3), entre 20 et 50μ , donne un maximum d'absorption à 23μ pour ClO_3Na .

D'autre part, on a aussi obtenu les spectres Raman d'un certain nombre de chlorates métalliques: 1° en solution dans l'eau ou dans d'autres solvants (alcool éthylique, acétone): Dickinson et Dillon (4), Silveira (5), Shen-Yao-Wu (6), Kujumzelis (7), Venkateswaran (8), Rolla (9); 2° à l'état cristallin: Daure (10), Schaefer-Matossi-Aderhold (11), Krisnamurti (12), Venkateswaran (13).

Toutes ces recherches, soit par absorption, soit par diffusion sont d'accord pour fixer trois principales régions spectrales, correspondant à des vibrations fondamentales de la molécule, en gros vers 470 , 625 , 950 cm^{-1} . S'il s'agit de cristaux, les résultats sont un peu plus compliqués, chacune de ces régions pouvant présenter plusieurs vibrations distinctes. Il est bien évident qu'il s'agit d'une propriété de la structure cristalline, car dans l'effet Raman, ces décompositions disparaissent lorsqu'on opère en solution.

Ce qui précède indique que les recherches, tant dans l'infrarouge que dans l'effet Raman, avaient été poursuivies sur un nombre relativement petit de chlorates métalliques. Pour étendre ces études à un plus grand nombre de dérivés, on aurait été très rapidement gêné dans la confection de cristaux uniques d'une taille suffisante. D'autre part, la solubilité très faible, dans l'eau de certains des chlorates, autres que ceux qui avaient déjà été examinés, empêchait l'obtention des spectres de diffusion à l'état dissous. Pour les spectres d'absorption, on sait que l'eau est complètement opaque dans l'infrarouge et l'étude des spectres de réflexion de solutions aqueuses est fort difficile et peu intéressante, en raison des faibles pouvoirs réflecteurs dans cette région. Quant à trouver d'autres solvants, utilisables dans l'effet Raman ou dans l'infrarouge, il n'en existe pas qui soient applicables à toute la série des chlorates. Pour ces raisons, il apparaissait que le seul moyen d'étudier tous les chlorates métalliques était de recourir à la méthode des poudres. L'étude de l'absorption dans l'infrarouge devait nous donner de bons résultats, comme pour les très nombreux dérivés, organiques ou minéraux, qui ont été examinés, pendant ces dernières années au Laboratoire des Recherches physiques et notre espoir n'a pas été déçu. Cette méthode présente, en outre, l'avantage de n'exiger qu'une très faible quantité de substance.

II. — Pour préparer les chlorates, nous avons utilisé trois procédés différents; en général, les résultats ont été meilleurs par double décomposition entre $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ et les sulfates métalliques que par action de ClO_3H sur les carbonates.

Chlorate de lithium ClO_3Li . — L'action de ClO_3H sur le carbonate donne, après effervescence, une solution qui, par évaporation, laisse déposer de longues aiguilles blanches, très fines, brillantes, légèrement solubles dans l'alcool.

Chlorate de magnésium $(\text{ClO}_3)_2\text{Mg}$, $6 \text{ H}_2\text{O}$. — Par double décomposition entre $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ et SO_4Mg , puis concentration de la solution obtenue après filtration, on obtient des cristaux rhomboédriques incolores, transparents, très déliquescents.

Chlorate d'aluminium $(\text{ClO}_3)_3\text{Al}$, $9 \text{ H}_2\text{O}$. — On prépare d'abord par action de NH_3 sur $(\text{SO}_4)_3\text{Al}$, un précipité d'alumine sur lequel on fait agir ClO_3H ; il est formé de paillettes blanches, très légères.

Chlorate de calcium $(\text{ClO}_3)_2\text{Ca}$, $2 \text{ H}_2\text{O}$. — L'action de ClO_3H sur CO_3Ca donne, après évaporation, des cristaux monocliniques, blancs, durs.

Chlorate de chrome $(\text{ClO}_3)_3\text{Cr}$. — Par double décomposition entre $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ et l'alun de chrome en solution violette à froid; les cristaux sont des paillettes jaunes à reflets verts, très légères.

Chlorate de cobalt $(\text{ClO}_3)_2\text{Co}$, $6 \text{ H}_2\text{O}$. — Action de $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ sur SO_4Co ; les cristaux sont des aiguilles octaédriques agglomérées, rose foncé, déliquescents, très solubles dans l'alcool.

Chlorate de nickel $(\text{ClO}_3)_2\text{Ni}$, $6 \text{ H}_2\text{O}$. — La double décomposition entre $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ et S_2ONi donne des plaques hexagonales vertes, très déliquescentes, très solubles dans l'alcool et l'éther.

Chlorate de cuivre $(\text{ClO}_3)_2\text{Cu}$, $6 \text{ H}_2\text{O}$. — Action de $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ sur SO_4Cu . La solution filtrée se prend en cristaux enchevêtrés octaédriques bleus, très déliquescents, très solubles dans l'alcool.

Chlorate de zinc $(\text{ClO}_3)_2\text{Zn}$, $6 \text{ H}_2\text{O}$. — Réaction entre les solutions de $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ et

SO_4Zn , on obtient des aiguilles rassemblées en plaques rectangulaires, très déliquescentes.

Chlorate d'argent ClO_3Ag . — On fait réagir une solution de ClO_3H sur de l'hydroxyde préparé fraîchement; il se dépose rapidement des cristaux cubiques, très brillants, peu solubles dans l'eau.

Chlorate de cadmium $(\text{ClO}_3)_2\text{Cd} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Par double décomposition entre $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ et SO_4Cd , les cristaux sont incolores, transparents, prismatiques, très déliquescents.

Chlorate de néodyme $(\text{ClO}_3)_3\text{Nd}$. — Aucune préparation n'a encore été signalée; par action de $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$ sur SO_4Nd , la solution laisse déposer des aiguilles roses, très fines, parfois longues de 3 cm, très peu solubles dans l'alcool, se séchant rapidement.

Chlorate de plomb $(\text{ClO}_3)_2\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Action de ClO_3H sur CO_3Pb . Les cristaux sont de grandes aiguilles monocliniques réunies en plaques blanches opaques.

Chlorate lutéo-cobaltique $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_3)_3$. — On fait une double décomposition entre le chlorure lutéo-cobaltique et une solution de chlorate d'argent préparée comme précédemment; la solution jaune laisse déposer des cristaux jaunes, prismatiques, très allongés avec de nombreuses macles.

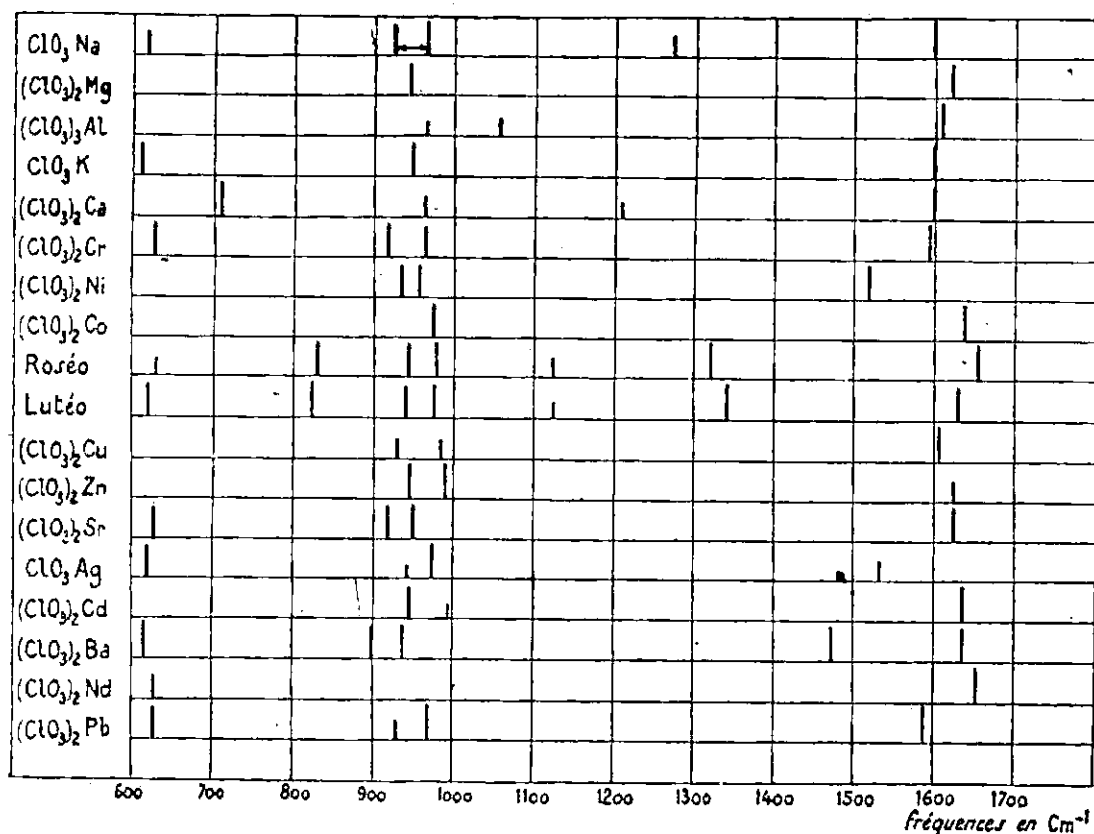
Chlorate roséo-cobaltique $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_3)_3$. — Une double décomposition entre le chlorure roséo-cobaltique et ClO_3Ag donne, après concentration, des courtes aiguilles rouges, fourchues et mâclées.

III. **Technique expérimentale.** — L'absorption infra-rouge a été étudiée avec deux spectromètres enregistreurs, l'un avec un prisme de sel gemme (6 à 14 μ), l'autre avec un prisme de sylvine (jusqu'à 18 μ).

La confection de la cuve suivant la méthode habituelle n'est pas possible avec les chlorates qui absorbent avec rapidité l'humidité de l'air et donnent une pâte qu'il est impossible de faire passer au travers du tamis de soie; aussi, faut-il déposer sur une des lamelles de sel gemme un petit cristal que l'on écrase avec la seconde lamelle; on obtient, en général, une couche suffisamment mince en frottant ensuite l'une contre l'autre les deux lamelles, mais une épaisseur uniforme est assez difficile à obtenir. Ce procédé a l'inconvénient de dépolir rapidement le sel gemme, d'autant plus que tous les chlorates sont des corps durs; dans les cas où la couche n'est pas assez mince, on peut dissoudre les substances dans l'alcool qui convient pour presque tous les chlorates; on verse une petite quantité de cette solution sur une des lamelles et on laisse évaporer.

Nous avons étudié 18 chlorates: tous les dérivés ont donné entre 700 et 1.700 cm^{-1} des spectres utilisables; pour un assez grand nombre, nous avons pu prolonger les mesures jusque vers 550 cm^{-1} .

Résultats expérimentaux. — Tous les chlorates possèdent des maxima d'absorp-



Positions et intensités des maxima d'absorption de chlorates métalliques.

lion dans les régions suivantes : vers 625, 930-980, 1.600 à 1.700 cm^{-1} ; les régularités dans les positions sont en général satisfaisantes. Il y a peu de termes aberrants.

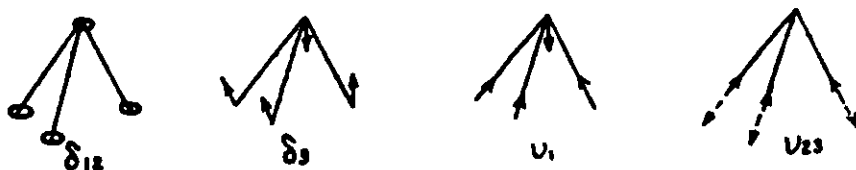
Position des maxima d'absorption en cm^{-1} .

	Na	618 (m)	926 bande	966 (TF)	1275	1489 à 1674	Max. vers 1600	
Mg	—	—	—	—	—	—	940 (F)	1625 (F)
Al	—	—	mauvais spectre	—	970 (f)	1065 (f)	—	1612 (F)
K	613 (aF)	—	—	—	972 (F)	—	—	1599 (F)
Ca	—	—	711 (F)	—	961 (m)	1218 (f)	—	1599 (F)
Cr	625 (F)	—	—	920 (F) bande	965 (F)	—	—	1594 (F)
Ni	—	—	—	938 (F) bande	959 (F)	—	—	1519 (f)
Co	—	—	—	—	—	975 (F)	—	1644 (F)
Roséo	627 (f)	—	—	854 (F)	944 (F)	981 (F)	1124 (f)	1322 (F)
Lutéo	615 (F)	—	—	852 (F)	938 (F)	979 (F)	1124 (f)	1340 (F)
Cu	—	—	—	—	930 (m)	979 (m)	—	1606 (F)
Zn	—	—	—	—	943 (F) bande	987 (F)	—	1625 (m)
Sr	625 (F)	—	—	—	—	919 (F)	948 (F)	1625 (F)
Ag	617 (aF)	—	—	—	942 (f)	972 (F)	—	1535 (m)
Cd	—	—	—	—	947 (F)	—	992 (f)	1638 (F)
Ba	617 (F)	—	—	901 (F)	943 (F)	—	1500 (f)	1638 (F)
Nd	626 (m)	—	—	bande large	—	—	—	1677 (F)
Pb	625 (F)	—	—	934 (m) bande	971 (F)	—	—	1612 (F)

Il ressort de ce tableau que le métal n'exerce qu'une influence faible et assez incohérente, ce qui est d'accord avec les autres résultats trouvés dans l'infrarouge.

IV. *Interprétation des résultats.* — L'ion ClO_3^- étant un modèle à 4 masses vibrantes peut posséder au plus 6 vibrations fondamentales. Celles-ci ne sont pas toutes distinctes par suite de l'existence d'un axe de symétrie ternaire et se réduisent à 4 à cause de la dégénérescence de 2 modes de vibration. L'atome de Cl peut se trouver, soit dans le plan des atomes d'oxygène (structure plane), soit sur l'axe ternaire perpendiculaire à ce plan (structure pyramidale). Si l'ion ClO_3^- est plan, comme CO_3^{--} ou NO_3^- , des quatre modes de vibration, deux seulement apparaissent à la fois dans l'effet Raman et dans l'infrarouge. Si l'ion ClO_3^- est pyramidal, les quatre modes de vibration sont actifs dans les deux cas. Il est donc important de constater si l'on trouve ou non la concordance entre les deux méthodes. On a vu qu'il y avait en tout trois raies principales pouvant indiquer des vibrations fondamentales, mais une étude plus soignée montre que l'une d'elle se compose de deux vibrations différentes. Ainsi, nous pourrions admettre que l'ion ClO_3^- est pyramidal, ce qui est d'accord avec les déterminations obtenues antérieurement avec les rayons X.

Les quatre modes de vibration fondamentaux se partagent en deux de valence ν_1 et ν_2 , et deux de déformation δ_{12} et δ_3 .



L'identification des modes de vibration avec les fréquences observées est facile, si l'on se rappelle :

1° Que les fréquences des vibrations de déformation sont toujours plus basses que celles des vibrations de valence;

2° Que les vibrations symétriques donnent généralement des bandes d'absorption infrarouges plus faibles que les vibrations anti-symétriques ou dégénérées.

Nous raisonnerons, dans ce qui suit, comme s'il s'agissait d'ions ClO_3^- isolés, par exemple dans une solution. On pourrait s'attendre à ce que, dans l'étude des poudres, chaque grain correspondant à un grand nombre de molécules, il faille considérer la structure cristalline. Nos résultats montrent qu'il n'en est rien. Dans le cas contraire, en effet, le nombre des molécules contenues dans une maille cristalline, variant, lorsqu'on parcourt toute la série des chlorates, nous devrions trouver, dans le spectre, des changements dans le nombre et la position des maxima d'absorption, ce qui ne ressort pas de nos déterminations.

Le mode de vibration δ_{12} n'a pas pu être étudié; il tombe en dehors de notre région spectrale vers 430 à 480 cm^{-1} ; la raie Raman, mesurée, est bien dépolarisée, comme l'exige la théorie, ce qui en justifie l'identification.

Pour les vibrations de valence, le problème est un peu plus compliqué, parce que les fréquences des vibrations ν_1 et ν_2 sont souvent très voisines, et, en outre parce que la région est embrouillée par la présence de l'harmonique $2\delta_{12}$ de la vibration de déformation la plus basse. En fait, il arrive, pour un certain nombre

de substances, que l'on observe une très forte absorption qui s'étend sur un intervalle considérable, 30 à 40 cm^{-1} . En général, il est possible de distinguer deux maxima, dont celui qui est situé à la fréquence la plus élevée possède, le plus souvent, la plus grande intensité. C'est bien conforme à la théorie qui prévoit, pour le mode de vibration dégénéré ν_{11} , la bande infrarouge la plus forte. L'autre mode de vibration ν_1 doit donner la raie Raman la plus intense et une bande infrarouge plus faible; la fréquence est un peu plus basse que celle de l'autre mode de vibration de valence ν_{11} . Ces attributions sont confirmées par l'étude de la dépolarisation des raies Raman, telle qu'elle ressort des travaux d'autres auteurs. Entre 900 et 1.000 cm^{-1} , celle qui possède la fréquence la plus basse est bien polarisée (ν_1) et l'autre dépolarisée (ν_{11}). Nous pensons que l'harmonique $2\delta_{11}$ peut contribuer à augmenter l'absorption de cette région.

Nous avons donc identifié les quatre vibrations fondamentales prévues par la théorie. Mais il existe en outre une région d'absorption souvent forte, vers 1.600 cm^{-1} , elle doit s'expliquer par l'existence de vibrations harmoniques ou de combinaisons. Aucune des quatre vibrations fondamentales identifiées ne donne d'harmonique dans cette région. C'est donc par des combinaisons de fréquences qu'il faut interpréter ces bandes.

En admettant 620 et 970 comme valeurs moyennes pour les vibrations δ_1 et ν_{11} , la combinaison $\delta_1 + \nu_{11}$ conduit à une fréquence voisine de celles qui ont été observées. Il y a cependant quelques bandes aberrantes, en particulier vers les fréquences plus élevées, vers 1.680 cm^{-1} ; le cas est particulièrement net avec le Ba, où il y a deux maxima bien distincts dans cette région. La 2^e bande pourrait provenir d'autre combinaison $2\delta_1 + \delta_{11}$, ce qui lui conférerait une intensité plus faible que la précédente. En réalité, les deux bandes sont assez mal séparées parfois avec le spectromètre utilisé, mais les résultats sont, dans l'ensemble, conformes à ce que l'on peut attendre. En dehors de notre région spectrale, nous avons observé encore une bande d'absorption de fréquence plus grande, mais que nous n'avons pas mesurée exactement et qui peut représenter l'harmonique $2\nu_1$ ou $2\nu_{11}$.

Parmi les autres bandes faibles, 1218 (Ca) pourrait indiquer $2\delta_1$. Dans la série des chlorates complexes, le roséo et le lutéo-cobaltique présentent trois bandes d'absorption supplémentaires, qui sont dues à leur structure différente de celle des autres chlorates: deux vers 850 et 1322 (ou 1340 cm^{-1}) sont particulièrement bien marquées, une autre est beaucoup plus faible vers 1124 cm^{-1} mais elle semble néanmoins bien exister. Ces maxima se retrouvent, à des positions voisines, pour les autres complexes de formules générales $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$. Il est assez remarquable de constater que, malgré la différence de structure, le groupement ClO^- a néanmoins conservé son individualité et que la fréquence de ses vibrations ne s'est pratiquement pas trouvée modifiée.

Je remercie M. Cabannes d'avoir bien voulu m'accueillir à son laboratoire, M. Cl. Duval qui m'a guidé dans la préparation des substances et M. J. Lecomte qui a mis ses spectromètres à ma disposition.

(1) SCHAEFER et SCHUBERT, *Z. f. Phys.*, 7, 201, 1922. — (2) LASKI, *Z. Kristal*, 1927, 65, 607. — (3) PARODI, *Comptes rendus*, 1937, 205, 607. Thèse, Paris, 1938. — (4) DICKINSON et DILLON, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 1929, 15, 334. — (5) SILVEIRA, *Comptes rendus*, 1933, 197, 1035. — (6) SHEN-YAO-WU, *Phys. Rev.*, 1936, 51, 235. — (7) KUJUMZELIS, *Z. f. Phys.*, 1938, 109, 586; 1938, 110, 760; *Phys. Zts*, 1938, 89, 665. — (8) VENKATESWARAN, *Proc. Indian. Acad.*, 1938, 7, 144. — (9) ROLLA, *Gaz. Chem. Ital.*, 1938, 69, 779. — (10) DAURE, *Ann. phys.*, 1929, 12, 375. — (11) SCHAEFER-MATOSI-ADERHOLD, *Z. f. phys.*, 1930, 65, 319. — (12) KRISHNAMURTI, *Ind. J. Phys.*, 1930, 5, 633. — (13) VENKATESWARAN, *Proc. Indian. Acad.*, 1938, 7, 144. — (14) P. LAMBERT et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1929, 189, 155; 1933, 198, 1011; *Ann. Phys.*, 1932, 18, 381; 1938, 10, 503. — *Publ. Sc. et techn.*, Ministère de l'air (Paris, Gauthier-Villars), n° 34, 1938.

(Laboratoire des Recherches Physiques
à la Sorbonne.)

N° 56. — Microdosage de l'arsenic;
par MM. A. LESPAGNOL, R. MERVILLE et M^{lle} WERQUIN
(22.3.43).

Procédé de dosage de faibles quantités d'arsenic par réduction à l'aide du réactif de Bougault, séparation de l'arsenic réduit, dissolution dans l'iode en milieu chlorhydrique concentré et titrage de l'excès au moyen de l'hyposulfite de sodium.

On sait tout l'intérêt que présente le dosage de l'arsenic. De nouvelles techniques du traitement arsenical de l'affection syphilitique ont replacé au premier plan de l'actualité l'étude de l'élimination des médicaments arsenicaux. Ce fait a été signalé récemment (1) et nous avons été amenés à étudier ce problème devant de très fréquentes analyses qui nous étaient demandées par les cliniciens. A l'échelle

microanalytique les méthodes peuvent être classées en deux groupes principaux. Dans l'un, l'arsenic est réduit en hydrogène arsénié qui est ensuite, soit décomposé par la chaleur (méthode de Marsh), soit recueilli sur des papiers réactifs (2), dont il modifie la teinte. Un second groupe de méthodes dérive de l'utilisation du réactif de Bougault à l'acide hypophosphoreux qui réduit les dérivés arsenicaux à l'état d'arsenic métalloïdique (3). La quantité d'arsenic brun noirâtre qui se forme lors de cette réaction est souvent évaluée par comparaison avec des étalons préparés au préalable en réduisant de la même façon, une solution titrée d'un dérivé arsenical (arsénite ou arséniate) (4). Il nous a paru avantageux de substituer à ces procédés d'estimation un dosage mettant en œuvre des réactions chimiques. La méthode que nous proposons fait appel à des propriétés si classiques de l'arsenic, que nous hésitons à penser que nous en ayons la primeur. Elle consiste essentiellement à séparer par centrifugation le précipité obtenu par le réactif de Bougault, à le traiter *en milieu chlorhydrique concentré* par une liqueur titrée d'iode et à doser l'iode en excès.

Nos premiers essais, qui se montrèrent très encourageants, ont été réalisés avant même que nous nous soyons livrés aux recherches bibliographiques. Nous avons ensuite, dans une thèse assez récente de Pluchon (5), trouvé une revue complète des méthodes iodométriques de dosage de l'arsenic, mais toutes préconisent l'oxydation de l'arsenic par l'iode en milieu alcalin. Engel et Bernard (6) séparent par filtration le précipité obtenu par réduction à l'aide d'hypophosphite de sodium en milieu chlorhydrique et l'oxydent par l'iode en milieu alcalin jusqu'à apparition d'une coloration bleue en présence d'empois d'amidon. Evans (7) réalise la même oxydation par un excès d'iode dont le reliquat est ensuite déterminé après addition d'une quantité de liqueur arsénieuse correspondant à l'iode précédemment introduit, et dosage de l'excès par iodométrie. Pluchon (8) adapte ce procédé à de minimes quantités de métalloïde.

Dans tous ces procédés on n'a en vue que l'oxydation de l'arsenic par l'iode, mais il nous semble qu'en fonction de ce que l'on sait de la préparation de l'*iodure d'arsenic*, la formation de ce composé ne doit pas être exclue dans l'action directe de l'iode sur l'arsenic : en milieu chlorhydrique, elle est même infiniment probable.

Remarquons, d'ailleurs, que la transformation de l'arsenic en iodure d'arsenic ou en anhydride arsénieux consomme la même quantité de métalloïde. Il est donc indifférent au point de vue du dosage que ce soit l'une ou l'autre de ces réactions qui entre en jeu, mais, au cas où l'iode, même en milieu non alcalin, oxyderait une partie de l'arsenic en acide arsénique, ainsi que l'ont constaté Engel et Bernard (6), le procédé que nous proposons fait disparaître cette cause d'erreur éventuelle. Le précipité d'arsenic est, en effet, dissous en présence d'acide chlorhydrique concentré, par une liqueur surchargée en iode (*). De cette façon l'acide arsénique, s'il s'en produisait, libérerait une quantité d'iode égale à celle qui aurait réalisé sa formation. Ceci n'est d'ailleurs qu'une précaution et ne complique aucunement les manipulations. Il semblerait qu'en opérant ainsi, on retombe dans la cause d'erreur signalée par Fleury (9), à savoir le dégagement d'iode résultant de l'action en présence d'air, de l'acide chlorhydrique sur l'iodure. Mais, dans ce cas, il nous est possible d'en tenir compte : nous effectuons, en effet, un dosage témoin en titrant, en présence d'acide chlorhydrique, la liqueur d'iode que nous utilisons après l'avoir laissée en contact de l'acide un temps égal à celui qui est nécessaire au dosage proprement dit. En opérant ainsi, nous évitons d'ailleurs également l'erreur possible due à la présence éventuelle d'iodates dans l'iodure.

Essai de la méthode.

Avant de mettre au point la méthode à l'échelle micro-analytique, nous avons effectué de nombreuses déterminations sur des quantités assez importantes de métalloïde. Dans ce cas, quelques difficultés se présentent qui tiennent à l'importance du précipité obtenu lors de la réduction de la liqueur arsénicale par le réactif de Bougault. La séparation du métalloïde et sa dissolution dans la liqueur d'iode sont moins aisées que sur de très petites quantités. Néanmoins quelques légères modifications permettent de réaliser le dosage dans de bonnes conditions.

Dans un tube à centrifuger, de forme conique, on introduit 5 cm³ d'une solution titrée en arsenic et un égal volume de réactif de Bougault. Le tube est placé au bain-marie bouillant pendant au moins 30 minutes, puis, soumis à la centrifugation. La presque totalité de l'arsenic se rassemble au fond du tube, mais, quand on opère sur une quantité assez importante de dérivé arsenical, un léger voile d'arsenic reste à la surface. Dans ce cas on saupoudre le liquide d'un peu de taic et on centrifuge à nouveau.

Le culot est alors lavé plusieurs fois à l'eau distillée bouillante et séparé à chaque

(*) 50 g d'iodure de potassium par litre d'iode N-10.

fois par centrifugation. Ce lavage doit être évidemment réalisé avec le plus grand soin. Le culot est alors additionné d'un centimètre cube d'acide chlorhydrique, de 10 cm³ d'iode N/10 et trituré dans ce liquide jusqu'à complète dissolution. On titre, en retour, par l'hyposulfite N/10 en présence d'empois d'amidon.

Témoin. — On effectue un dosage témoin en mettant dans un autre tube 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 10 cm³ d'iode N/10. On attend environ un quart d'heure et on titre par l'hyposulfite N/10.

Un cm³ d'iode N/10 correspond à 2,5 mg d'arsenic. Voici quelques résultats obtenus :

Prise d'essai (en As) (g)	Iode combiné cm ³ N-10	Arsenic trouvé (g)
0,00355	1,40	0,00350
0,00177	0,70	0,00175
0,00284	1,15	0,00287

Nous avons essayé cette méthode sur de plus faibles quantités de métalloïde de l'ordre des dixièmes de milligramme. Dans ce cas la séparation par centrifugation est plus facile et il est souvent inutile d'ajouter du talc comme dans le cas précédent. La dissolution du précipité est ici effectuée à l'aide de 5 cm³ d'iode N/50 et le titrage réalisé par l'hyposulfite de sodium N/200.

Prise d'essai (en As) (g)	Iode combiné (cm ³ N-200)	Arsenic trouvé (g)
0,000146	1,20	0,00015
0,00011	0,80	0,00010
0,000224	1,80	0,000225
0,00037	3,10	0,00038
0,00029	2,40	0,00030
0,00015	1,35	0,00016

La sensibilité de la méthode est liée à celle du réactif de Bougault. Ainsi que l'auteur l'a indiqué, celle-ci est située aux environs de 1/100 de milligramme. D'ailleurs, même lorsque l'on ne saisit pas l'apparition de la coloration brun noirâtre après action du réactif de Bougault, il est néanmoins indiqué de terminer le dosage. La centrifugation, dans ce cas, fait souvent apparaître un très léger dépôt d'arsenic. Ce dosage a pu être appliqué avec quelques modifications au dosage de l'arsenic des liquides biologiques. La technique et les résultats obtenus seront publiés dans un périodique spécialisé.

(1) HARISPE, *Journ. Ph. Ch.*, 1939, 80, 2^e série, 58. — (2) CRIEIER, *Thèse Pharmacie*, Paris, 1921. — (3) BOUGAULT, *Journ. Ph. Ch.*, 1902, 15, 527. — (4) HARISPE, *Journ. Ph. Ch.*, 1939, 80, 2^e série, 59. — (5) PLUCHON, *Thèse pharmacie*, Marseille, 1936. — (6) ENOEL et BERNARD, *J. P. C.*, 1896, 2, 413; *C. R. Ac. Sc.*, 1896, 122, 390. — (7) EVANS, *Analyst.*, 1929, 54, 523. — (8) PLUCHON, *Thèse Pharmacie*, Marseille, 1936. — (9) FLEURY, *Journ. Ph. Ch.*, 1920, t. 21.

(Travail du Laboratoire de Chimie organique et Pharmaceutique.
Professeur : A. LESPAGNOL.

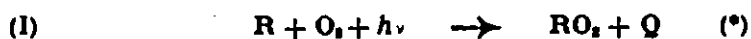
N° 57. — Cycle énergétique des photooxydes ; par MM. René AUDUBERT et Charles RACZ (15.3.43).

Généralités.

Parmi les propriétés remarquables des photooxydes découverts et étudiés par C. Dufrasse et ses collaborateurs (1), rappelons que certains indices tendraient à faire penser que lors du retour du carbure à son état initial, l'oxygène libéré présenterait des propriétés oxydantes particulières. Il semblait intéressant de rechercher si cette libération se fait, soit sous forme d'oxygène atomique, soit sous forme de molécules O₂ normales ou activées.

Dans le but de lever cette incertitude, nous avons étudié le cycle énergétique d'un de ces photooxydes (diméthoxy-1.4-diphényl-9.10-anthracène), qui s'y prêtait particulièrement bien.

D'une manière générale, si l'on désigne par RO₂ un photooxyde, on peut représenter sa formation photochimique par :



où Q désigne la chaleur de la réaction. D'autre part, la dissociation s'effectuant avec retour à l'état initial peut s'écrire :

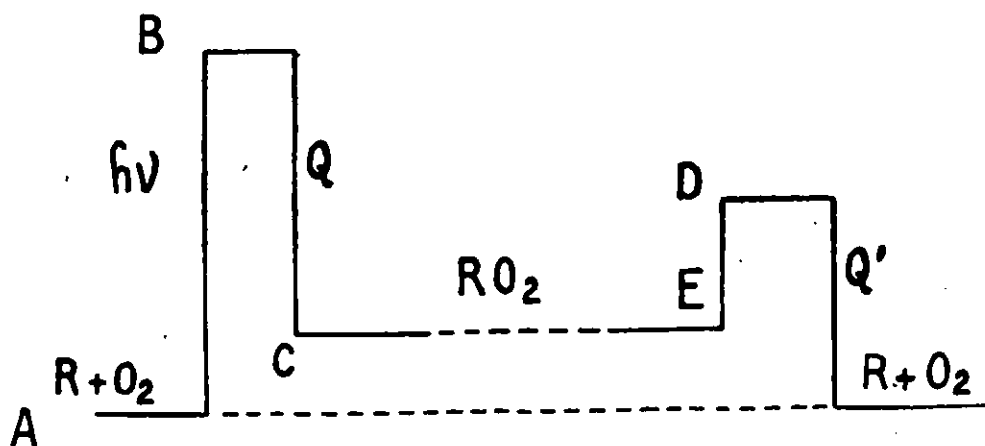
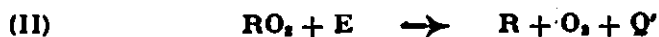


Fig. 1

où E est l'énergie d'activation du processus de dissociation et Q' l'énergie libérée. La signification de ces différentes quantités d'énergie est schématisée dans la figure 1, qui correspond à une dissociation exothermique (cas du photooxyde étudié).

Le problème consiste à déterminer au moins une limite supérieure de Q' . La valeur de l'énergie d'activation E peut être atteinte en déterminant la variation de la vitesse de dissociation en fonction de la température, grâce à l'équation d'Arrhénius. Enfin, le niveau C est connu à partir de la chaleur de formation du photooxyde. Cette détermination s'obtenant par différence dans les cycles de combustion, est très imprécise; à son défaut, on peut atteindre une limite supérieure de Q' en supposant $Q = 0$. Dans ce cas, alors, le niveau C est donné par la fréquence seuil $h\nu$ de l'oxydation photochimique.

Détermination de la fréquence seuil.

Le diméthoxy-1.4-diphényl-9.10-anthracène a été étudié en solution d'éther anhydre à la concentration de 0,018 g/l.

Nous avons d'abord déterminé l'absorption de la solution. Une lampe à mercure à haute pression (Philora) a servi comme source de lumière. Elle fournit, en outre des raies élargies du mercure, un fond continu. Le faisceau rendu parallèle traverse un monochromateur (Jobin et Yvon) en quartz de grande puissance constitué par un prisme multiple et tombe sur la cuve d'absorption d'une épaisseur de 25 mm, contenant la solution, puis il passe dans un second monochromateur également à optique de quartz et tombe finalement sur une cellule photoélectrique à couche d'arrêt de sélénium, reliée à un galvanomètre. L'emploi d'un double monochromateur présente l'avantage d'éliminer la fluorescence. Les deux monochromateurs étant réglés à la même longueur d'onde, on détermine le rapport de l'intensité I à la sortie de la solution à l'intensité I_0 correspondant à la cuve d'absorption remplie de solvant pur. On détermine ainsi aisément les coefficients d'absorption entre 3.500 Å et 5.000 Å.

Par ailleurs, on constate que dans ce domaine de longueur d'onde en faisant des expositions de courtes durées, on obtient sensiblement les mêmes spectres d'absorption par la méthode spectrophotographique classique (spectrographe Fery; Tube de Baly; Lampe de Chalonge).

On décèle de cette manière l'existence d'une large bande d'absorption s'étendant entre 3.300 Å et 4.550 Å ayant trois maxima situés approximativement à 4.300,

(*) Remarquons que d'après les travaux de GAFFRON (*Bioch. Z.*, 1933, 264, 251); de BOWEN et STEADMAN (*J. Chem. Soc.*, 1908-1934) et H. J. SCHUMACHER et W. KOBLITZ (*Z. phys. chem. B*, 1937, 25, 11), sur le rubrène, il semble que la photooxydation nécessite deux molécules R , mais ceci ne change rien à la valeur énergétique du cycle.

4.080 et 3.780 Å. Le composé RO₂ possède un spectre notablement différent de celui de R; c'est ainsi que les bandes précédemment indiquées n'y existent plus. Ainsi donc, la méthode spectrophotométrique peut être utilisée pour suivre l'intensité de la formation du photooxyde sous l'action photochimique.

D'une manière plus précise, la détermination du seuil a été effectuée de la manière suivante : on irradie la solution pendant un temps variant entre 15 minutes et 2 heures, par un faisceau quasi-monochromatique et on mesure la variation du coefficient d'absorption pour une longueur d'onde déterminée, notamment pour $\lambda = 4.200 \text{ Å}$. L'application de la loi de Beer permet de calculer approximativement la variation de la concentration de la substance R. Pour tenir compte des variations de l'intensité du faisceau incident à cause des raies de mercure, nous avons déterminé la valeur relative de l'énergie incidente à l'aide d'une pile thermoélectrique Moll disposée à l'entrée de la cuve d'absorption. De cette manière, les variations de la quantité de produit transformé pouvaient être rapportées à un nombre de photons incidents constant.

En construisant la courbe de variation de la concentration en fonction de la longueur d'onde incidente, on constate que le rendement photochimique (quantité décomposée par photon incident) est à peu près constant jusqu'à 4.400 Å, puis on observe un abaissement rapide du rendement qui tend vers zéro pour la valeur extrapolée de 4.870 Å.

Par ailleurs, aucune variation du coefficient d'absorption n'est observée pour 4.900 Å après une irradiation de 140 minutes. Il paraît donc raisonnable d'admettre, en comparant la courbe d'absorption à celle du rendement, que le seuil photochimique coïncide avec le commencement de l'absorption, c'est-à-dire serait situé vers 4.550 Å. Le décalage entre les deux courbes est sans doute imputable à l'impureté du faisceau incident (*) et à la durée d'exposition, grande par rapport aux poses utilisées dans la détermination des spectres. Le seuil véritable rapporté non à un nombre de photons incidents constant mais à un nombre de photons absorbés constant n'a pu être déterminé pour la même raison; dans le voisinage du seuil, l'absorption est négligeable, aussi une oxydation bien que très faible provenant d'une action parasite due à l'achromatisme du faisceau correspondrait-elle à un rendement infini.

La valeur de l'énergie d'activation E du processus de dissociation peut être déduite, fort approximativement du reste, des valeurs signalées par Dufraisse et Velluz (2) pour l'influence de la température sur la vitesse de dissociation du photooxyde étudié. En appliquant la loi d'Arrhénius, on a :

$$\text{Log. } \frac{k}{k'} = - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

où k et k' représentent les coefficients de vitesse pour deux températures T et T' et R la constante des gaz, on obtient : $E = 24 \text{ kil./calories}$.

Conclusions.

Nous pouvons donc écrire, en nous rapportant au schéma de la figure 1 :

$$Q' = h\nu - Q + E$$

Si, comme nous l'avons déjà signalé, on admet que $Q = 0$, on obtient ainsi une limite supérieure de Q' . Dans ce cas alors, $Q' < h\nu + E$. En prenant comme seuil photochimique 4.550 Å on obtient $Nh\nu = 61 \text{ kil./calories}$ (N est le nombre d'Avogadro). Par conséquent la limite supérieure de Q' est égale à $61 + 24$, soit 85 kil./calories.

La chaleur de dissociation de la molécule d'oxygène en atomes étant au moins 120 kil./calories, on peut donc conclure que l'oxygène libéré par la dissociation du photooxyde doit être à l'état moléculaire.

Ce travail a eu pour origine une conversation que l'un de nous a eue avec M. Ch. Dufraisse. Aussi nous est-il particulièrement agréable de le remercier non seulement pour les échanges de vue amicaux que nous avons eus mais aussi pour l'obligeance avec laquelle il a mis à notre disposition les substances étudiées.

(1) C. R., 1939, 209, 516, *Rull. Soc. Chlm.*, 1939, 6, 422. — (2) C. R., 1939, 208, 1822.

(*) Si le prisme multiple du monochromateur permet d'obtenir un faisceau quasi-monochromatique très puissant, par contre la sélectivité de l'appareil est moins bonne que dans le monochromateur à prisme unique.

N° 58. — Acétylation de la corynanthine;
par MM. Maurice-Marie JANOT et Robert GOUTUREL (21.4.43).

En 1927, A. Schomer (1) a montré que l'acétylation de la yohimbine, conduit à deux dérivés acétylés : la diacétylyohimbine séparée sous forme de chlorhydrate et une monoacétylyohimbine amorphe identifiée par son chloraurate dans les eaux-mères chlorhydriques de la précédente. En 1929, G. Hahn et W. Schuch (2) considérant que Schomer était parti d'une yohimbine impure renfermant sans doute les quatre alcaloïdes récemment isolés par eux (3) : yohimbène, allo-yohimbine, isoyohimbine et yohimbine, procèdent à l'acétylation de l'isoyohimbine, alcaloïde le plus abondant de la « yohimbine » commerciale. Ces auteurs obtiennent directement un seul dérivé acétylé : la diacétyl-isoyohimbine F. 185°; $(\alpha)_D^{20} = -20^{\circ},8$ (alcool absolu) et préparent par hydrolyse chlorhydrique de celle-ci un dérivé monoacétylé F. 196° (perte OH , à 132°) $(\alpha)_D^{20} = +39^{\circ},6$ (pyridine).

Or, la corynanthine (4), alcaloïde principal des écorces de *Pseudocinchona africana* A. Chev., est considérée par C. R. Scholz (5) comme un diastéréoisomère de la yohimbine et comme on peut facilement l'obtenir dans un grand état de pureté, (contrairement au cas de la yohimbine) il nous a paru intéressant d'étudier son acétylation et de comparer les produits issus de cette opération à ceux obtenus par les auteurs précités, à partir de la yohimbine.

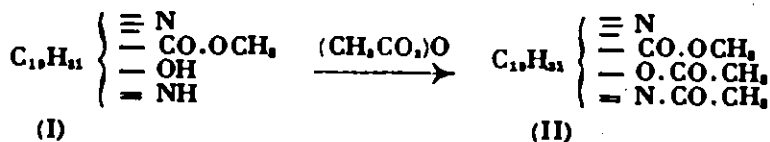
L'acétylation de la corynanthine, par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre, conduit à deux produits parfaitement cristallisés : un dérivé diacétylé $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ $(\text{COCH}_3)_2$, constitué par de gros prismes incolores fusibles à 194°-195°; $(\alpha)_D^{20} = -105^{\circ}$ (pyridine) et un dérivé monoacétylé : $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ COCH_3 , CH_2OH , cristallisant avec une molécule d'alcool méthylique, sous forme d'aiguilles incolores prismatiques F. 148°, $(\alpha)_D^{20} = -60^{\circ}$ (pyridine).

Le fait que l'on est passé en milieu chlorhydrique pour isoler le dérivé monoacétylé, conduit à penser qu'il provient d'une hydrolyse partielle du dérivé diacétylé, ce qui est vérifié expérimentalement. Si on dissout la diacétylcorynanthine dans l'éther, il suffit d'épuiser cette solution par l'eau chlorhydrique à 20/0, d'alcaliniser par l'ammoniaque et de faire recristalliser la base libérée dans l'alcool méthylique pour obtenir le dérivé monoacétylé fusible à 147°.

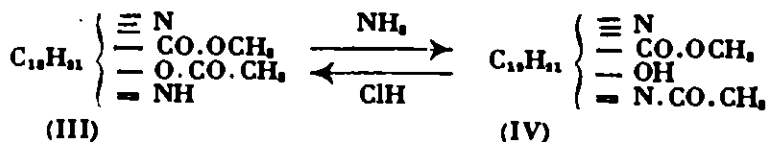
D'autre part, ce dérivé monoacétylé traité par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre, conduit au dérivé diacétylé fusible à 194°-195°.

La diacétylcorynanthine et la monoacétylcorynanthine en solution chloroformique donnent par addition d'acide sulfurique concentré contenant du sulfate ferrique, une coloration bleue intense de la couche sulfurique surmontée d'un anneau vert dans la couche chloroformique, la corynanthine dans les mêmes conditions ne donne pas d'anneau vert. Après 24 heures, la couche sulfurique est colorée en vert.

L'acétylation complète de la corynanthine (I) résulte de la fixation d'un premier groupement $-\text{COCH}_3$ sur la fonction alcool et d'un deuxième groupement $-\text{COCH}_3$ sur la fonction amine selon le schéma (II).



Quant au dérivé monoacétylé, il peut correspondre soit à l'acétylation de la fonction alcool seule (III), soit à celle de la fonction amine (IV).



Il est vraisemblable que par la méthode utilisée, on a en milieu acide, à l'origine, le chlorhydrate de l'ester, c'est-à-dire du dérivé O-acétylé, mais que lors de l'isolement de la base par addition d'ammoniaque, on a transposition de l'ester en amide, c'est-à-dire passage du dérivé O-acétylé en N-acétylé comme cela est classique dans la chimie des amino-alcools.

(1) A. SCHOMER, *Arch. d. Pharm.*, 1927, 266, 509-524. — (2) G. HAHN et W. SCHUCH, *Ber.*, 1929, 62, 2953-2974. — (3) G. HAHN et W. SCHUCH, *Ber.*, 1928, 61, 278-286. — (4) E. FOURNEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1909, 148, 1770-1772. — (5) C. R. SCHOLZ, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, 266, 1624-1625.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Acétylation de la corynanthine.*

a) *Diacétylcorynanthine.* — 10 g de corynanthine pure sont mélangés avec 10 g d'acétate de sodium sec récemment préparé et chauffés avec 100 g d'anhydride acétique, à reflux pendant 10 heures. Après refroidissement, on verse dans un litre d'eau froide, il se produit un dépôt résineux. On ajoute par petites portions 100 cm³ d'ammoniaque, on laisse déposer. La solution est alors filtrée et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à alcalinité. On essore et lave à l'eau le produit obtenu. On sèche en présence de O₂P₂. On obtient ainsi 11,50 g d'une poudre couleur crème. On dissout dans 25 cm³ d'alcool absolu à chaud. Il apparaît rapidement à froid de gros cristaux. On laisse à la glacière et lorsque la cristallisation n'augmente plus, on essore, lave à l'alcool absolu froid les cristaux recueillis. On sèche à l'étuve à 37°. On obtient ainsi 6,55 g de cristaux qui sont recristallisés 3 fois dans l'alcool absolu, presque sans perte.

P.F. 194°-195° (α_D) = -105° (p = 0,100; v = 10 cm³ (pyridine), l = 2 dcm., ρ = -2°, 1)

Aucune perte de poids par chauffage dans le vide à 100°.

Analyse:

subst., 25,17 mg, OH₂, 14,35 mg, CO₂, 63,17 mg, tr.: H 6,38; C 68,51.

subst., 19,81 mg, OH₂, 12,26 mg, CO₂, 49,78 mg, tr.: H 6,92; C 68,57.

subst., 24,69 mg, tr.: N 6,36; subst., 37,88 mg, tr.: N 6,31.

Calculé C₂₁H₂₆O₂N₂(COCH₃)₂; H 6,89; C 68,47; N, 6,38.

b) *Monoacétylcorynanthine.* — Les eaux-mères alcooliques précédentes réunies ne cristallisent plus par concentration à 10 cm³.

On verse dans 250 cm³ d'eau distillée et épuise à l'éther le produit précipité. La solution étherée est décolorée au noir et épuisée par trois fois avec 150 cm³ d'eau chlorhydrique à 2 0/0. Les solutions aqueuses chlorhydriques privées d'éther par chauffage au bain-marie dans le vide, sont traitées par l'ammoniaque. La base déplacée est essorée, lavée et séchée dans le vide sur O₂P₂. On obtient ainsi 2,70 g d'une poudre blanchâtre qui, par recristallisation dans l'alcool méthylique, donne facilement des aiguilles prismatiques, poids: 2,30 g.

F: bouillonnement à partir de 135°. F. instantanée 147°; (α_D) = -60°, 4 (p = 0,1133; v = 10 cm³ (pyridine); l = 2 dcm., ρ = -1°, 46).

Analyse:

subst., 20,43 mg, OH₂, 14,57 mg; CO₂, 50,29 mg; tr.: H 7,98; C 67,17.

subst., 24,36 mg, OH₂, 16,20 mg; CO₂, 60,55 mg, tr.: H 7,44; C 67,88.

subst., 25,43 mg, OH₂, 16,47 mg, CO₂, 61,85 mg, tr.: H 7,24; C 66,37.

subst., 16,58 mg, tr. N 6,23; subst., 10,14 mg, tr.: N 6,55.

Calculé C₂₁H₂₆O₂N₂-COCH₃, CH₃OH; H 7,52; C 67,26; N 6,53; CH₃OH 7,47.

Perte à 100° dans le vide: 7,12; 7.

Dosage des radicaux acétylés.

a) La méthode utilisée consiste en une saponification par la potasse alcoolique. On dose en retour les groupes saponifiés, en prenant comme témoin la corynanthine pure, l'indicateur utilisé étant la phthaléine du phénol. Il est utile de prendre la corynanthine comme témoin, car elle renferme déjà une fonction ester méthylique; la diacétylcorynanthine comprend une fonction ester méthylique et deux groupes acétyles; la monoacétylcorynanthine renferme une fonction ester méthylique et un groupe acétyle.

La neutralité à la phthaléine du phénol correspond pour la corynanthine saponifiée à une consommation en potasse normale, rapportée à une molécule de corynanthine, de:

$$\frac{0,43 \times 354,43}{0,187} = 815 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n.$$

Pour la monoacétylcorynanthine desséchée:

$$\frac{0,935 \times 396,47}{0,2035} = 1846 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n.$$

Pour la diacétylcorynanthine:

$$\frac{1,305 \times 438,51}{0,2073} = 2760 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n.$$

La saponification de la monoacétylcorynanthine consomme donc par molécule : $1846 - 815 = 1031 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n$, ce qui correspond à une molécule d'acide acétique et celle de la diacétylcorynanthine : $2760 - 815 = 1945 \text{ cm}^3 \text{ KOH } n$, soit 2 molécules d'acide acétique.

Un deuxième essai réalisé dans les mêmes conditions donne :

Corynanthine :

$$\frac{0,55 \times 854,43}{0,228} = 855 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n.$$

Monoacétylcorynanthine avec une molécule CH_3OH :

$$\frac{0,91 \times 428,51}{0,2155} = 1809,5 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n.$$

Diacétylcorynanthine :

$$\frac{1,33 \times 438,51}{0,2018} = 2890 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n.$$

soit pour la monoacétyl : $951,5 \text{ cm}^3 \text{ KOH } n$; pour la diacétyl : $2045 \text{ cm}^3 \text{ HOK } n$.

b) Un recouplement est obtenu en opérant de la façon suivante :

On chasse l'alcool en milieu légèrement alcalin, ajoute $10 \text{ cm}^3 \text{ SO}_3\text{H}_2$, $n/2$, on entraîne l'acide acétique par la vapeur d'eau et on titre cet acide par la soude $n/10$ en présence de phthaléine du phénol. Les résultats sont les suivants :

	Acide acétique	
	Trouvé	Calculé
Monoacétylcorynanthine desséchée	15,55	15,18
Monoacétylcorynanthine à 1 mol. CH_3OH	14,19	14
Diacétylcorynanthine	26,83	27,36
	27,88	

2° Passage d'un dérivé monoacétylé de la corynanthine à la diacétylcorynanthine.

1 g de monoacétylcorynanthine pure est chauffé à reflux 2 heures avec 1 g d'acétate de sodium anhydre et 10 g d'anhydride acétique. On verse dans l'eau, alcalinise par l'ammoniaque, essore le précipité, lave et sèche en présence de O_2P_2 . Poids : 0,95 g.

La poudre jaune soumise à la recristallisation dans l'alcool absolu donne un mélange de gros prismes : 0,25 g et des aiguilles 0,40 g.

Les gros cristaux recristallisés dans l'alcool absolu ont un point de fusion de 195° ; $(\alpha)_D = -104^\circ,8$, ($p = 0,1097 \text{ g}$; $v = 10 \text{ cm}^3$ (pyridine), $l = 2 \text{ dcm}$, $\rho = -2^\circ,3$).

Les aiguilles sont fusibles à 147° ; $(\alpha)_D = -60^\circ$ (pyridine).

Ainsi, la transformation n'a pas été complète, mais elle est possible.

3° Passage de la diacétylcorynanthine à un dérivé monoacétylé de la corynanthine.

1 g de diacétylcorynanthine est dissous dans 50 cm^3 d'éther, on épuise cette solution à 3 reprises avec chaque fois 50 cm^3 d'eau chlorhydrique à 2 0/0. Les solutions aqueuses privées d'éther par chauffage au bain-marie sous vide, sont alcalinisées par l'ammoniaque. Le produit libéré est essoré, lavé, séché. Poids : 0,95 g. Poudre blanche qui, par cristallisation dans l'alcool absolu, donne de belles aiguilles prismatiques (0,65 g), fusibles à 147° , $(\alpha)_D = -60^\circ$.

Dans les eaux-mères on a pu récupérer 0,20 g de diacétylcorynanthine.

La monoacétylcorynanthine précédente est donc obtenue par hydrolyse acide de la diacétylcorynanthine.

L'action directe de l'eau chlorhydrique sur la diacétylcorynanthine n'hydrolyse pas celle-ci immédiatement. Il se forme le chlorhydrate de diacétylcorynanthine insoluble à froid, à partir duquel on peut régénérer en quantité très voisine de la théorie, la diacétylcorynanthine.

Une partie de la corynanthine avec laquelle nous avons pu exécuter ce travail nous a été donnée par M. le Professeur E. Fourneau auquel nous exprimons notre reconnaissance et nos remerciements et l'autre partie provenait d'un traitement exécuté gratuitement pour nous, en 1938, aux Établissements du Docteur Roussel, auxquels nous adressons également nos remerciements.

N° 59. — Fixation de l'acétone et de l'eau sur les esters et éthers cellulosiques; par L. CLÉMENT et C. RIVIÈRE (21.1.43).

Lorsque des mélanges d'eau et d'acétone à différentes concentrations sont mis en contact avec des dérivés cellulosiques, on constate une absorption d'acétone, et dans certains cas une absorption d'eau.

Il a été constaté qu'il se forme ainsi des composés de composition bien définie ainsi que différents auteurs, et notamment MM. Desmaroux et Mathieu (J. Desmaroux, *C. R.*, 1934, 199, 148; M. Mathieu, *La gélatinisation des nitrocelluloses*, Hermann, éditeurs, 1936) l'avaient mis en évidence notamment pour le cas des nitrocelluloses.

L'absorption d'acétone par les dérivés cellulosiques du groupe cellulosique n'est pas étonnante. — L'eau peut également être retenue par les oxydriles non éthérisées de la cellulose qui ont une polarité vis-à-vis de l'eau, et peut-être aussi par les groupements éthérisés dont la polarité est cependant beaucoup plus faible.

Enfin, étant donné l'affinité de l'acétone pour l'eau, au fur et à mesure que la teneur en acétone augmente, la fixation de l'eau de façon concomitante à celle de l'acétone peut se faire en proportions variables par intervention de valences secondaires, et il est possible d'établir ainsi différents schémas de fixation ainsi que l'ont indiqué MM. Meunier et Revillon (« Étude du gonflement de la soie d'acétocellulose », *Chimie et Industrie*, vol. 27, n° 2, février 1932).

Technique des essais.

Des mélanges d'eau et d'acétone sont préparés et contiennent en volume les proportions suivantes d'acétone pour cent : 80-70-60-50-40-30-20-10. 100 cm³ de ces mélanges mesurés à 15° C. sont mis en contact pendant plusieurs jours avec 10 g du produit cellulosique parfaitement desséché.

Dans certaines expériences, les points ont été serrés de 5 en 5 lorsqu'un essai préliminaire en a montré l'intérêt.

Après l'absorption, c'est-à-dire à l'équilibre, le mélange est homogénéisé par agitation mécanique, voire même par un simple pressage avec un gros agitateur. On prélève alors après décantation un volume connu du liquide surnageant, soit V_1 . Puis on exprime à l'aide d'une petite presse à vis des volumes mesurés V_2 , V_3 de liquide, et finalement un volume V_4 obtenu avec toute la force de la presse. En réalité, pour plus de précision, ces prélèvements sont pesés et réévalués en volumes à 15° C.

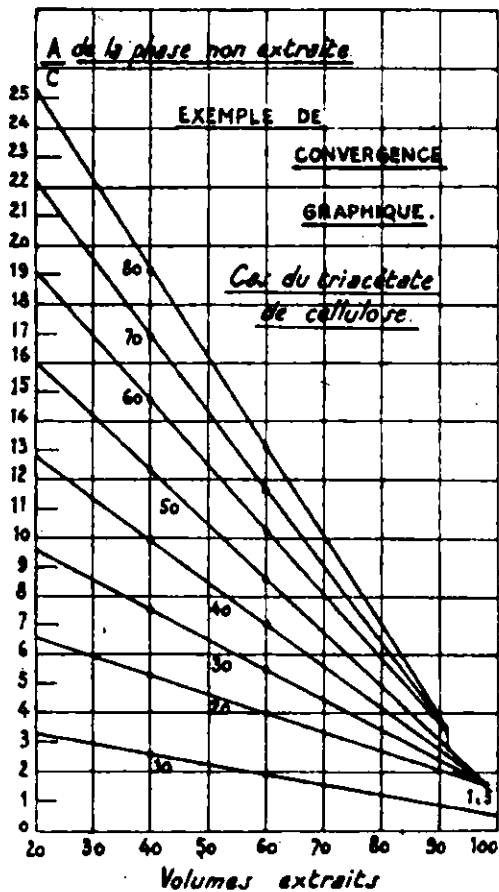
Chacun de ces prélèvements V_1 , V_2 , V_3 , V_4 est analysé pour déterminer sa teneur en eau et en acétone et ce par une méthode physique que nous décrirons plus loin. Il est donc possible, par un calcul très simple, de déterminer pour chacun des volumes d'extraction, la composition de la phase non extraite.

On constate que tous les points ainsi obtenus se placent comme il fallait d'ailleurs s'y attendre sur une droite.

On peut ainsi construire, pour chacune des compositions de trempage, deux séries de droites, l'une en portant en abscisses les volumes d'extraction et en ordonnées la composition moléculaire en acétone (nombre de molécules d'acétone de la phase non extraite pour une molécule de produit cellulosique), l'autre série de droites sera obtenue en portant en abscisses les volumes d'extraction et en ordonnées les concentrations moléculaires en eau correspondant à chaque volume (nombre de molécules d'eau pour une molécule de produit cellulosique pour la phase non extraite). Les droites obtenues convergeront s'il y a formation d'un composé défini.

Ce procédé, imité de la méthode des restes, permet ainsi d'obtenir la concentration moléculaire pour un pressage théorique impossible à réaliser pratiquement. Rappelons qu'une telle méthode a déjà été appliquée par M. G. Champetier dans ses études sur les composés d'addition de la cellulose (*C. R.*, 1931, 192, 1593 et 1932; 195, 499).

La détermination graphique des convergences est délicate et peut être entachée d'erreurs, à moins d'employer des échelles considérables. Il nous a paru plus simple de calculer dans chaque cas l'équation des droites correspondant à chaque faisceau. Par les méthodes algébriques, il est alors facile de déterminer les points de convergence.



Fia. 1.

Dosage de l'acétone.

Le dosage de l'acétone dans le liquide d'extraction a été fait par la méthode densimétrique (à 15° C.) qui est d'emploi commode et donne des résultats très fidèles.

On a donc préalablement tracé le graphique des densités des mélanges eau-acétone à différentes concentrations; ce graphique est une courbe à cause des contractions de volume; en prenant la densité des liquides extraits et en se référant au premier graphique, il est facile de trouver la teneur en acétone.

Cette méthode n'est exacte qu'autant qu'il n'y a pas dissolution du produit cellulosique et on s'en assure préalablement. C'est d'ailleurs pourquoi nous avons limité la teneur supérieure à 80 volumes d'acétone. — Pour cette proportion les différentes quantités de produit cellulosique dissout sont très faibles, elles sont nulles à partir de 70 0/0, sauf cependant pour le cas de l'acétocellulose secondaire pour lequel la limite supérieure est de 60 0/0.

Calcul et méthode d'expression des résultats.

Dans chaque cas 100 cm³ d'un mélange connu eau-acétone a été employé. Il est dès lors facile de calculer la composition en eau des phases.

Si nous appelons *k* le pourcentage en acétone (volume) des liquides de trempage au départ, *v* les volumes d'extraction qui contiennent *q* 0/0 d'acétone en volume la densité de l'acétone à 15° C. étant de 0,8, le poids d'acétone restant après extraction de *v* cm³ sera :

$$0,8 \left(k - \frac{vq}{100} \right)$$

et la quantité d'eau : $100 - v - 0,8 \left(k - \frac{vq}{100} \right)$.

Il est plus logique d'exprimer ces poids en nombre de molécules. On aura ainsi :

$$\frac{0,8 \left(k - \frac{vq}{100} \right)}{58} = \text{nombre de molécules d'acétone de la phase après extraction.}$$

$$E = \frac{100 - v - 0,8 \left(k - \frac{vq}{100} \right)}{18} = \text{nombre de molécules d'eau de la phase après extraction.}$$

Au fur et à mesure des extractions, A et E tendent donc vers le nombre de molécules fixées sur le produit cellulosique. Si l'on veut faire apparaître des résultats moléculaires il faut exprimer ces chiffres A et E en les rapportant précisément à une molécule du produit cellulosique essayé.

La détermination du taux de NO₂, d'acétyle, de groupement éthyl ou benzyl, permet de calculer le poids moléculaire rapporté au groupe unitaire (C₆H₁₀O₅) du produit essayé. On déterminera ainsi C qui est le nombre de molécules de produit cellulosique soumis au trempage.

Ce sont dès lors les rapports $\frac{A}{C}$ et $\frac{E}{C}$ qui figureront dans le calcul et l'expression des résultats.

Expression des résultats.

Pour chaque prélèvement on calcule le $\frac{A}{C}$ et le $\frac{E}{C}$ de la phase restante, puis on établit l'équation de la droite. On aura ainsi une série d'équation en x et y dans lesquelles x représente le volume extrait; y représentant soit $\frac{A}{C}$, soit $\frac{E}{C}$.

Pour chacun des mélanges eau-acétone de telles équations sont ainsi établies et on détermine les convergences possibles des droites qu'elles représentent par les méthodes élémentaires de la géométrie analytique.

Il est évident que la méthode graphique permet *a priori* de situer les zones de convergence et d'aiguiller ainsi les calculs assez longs.

Il est aussi intéressant de tracer les graphiques $\frac{A}{C}$, $\frac{E}{C}$ et aussi $\frac{A + E}{C}$ en fonction des compositions de trempage eau-acétone, mais ceci surtout pour l'extraction maximum.

Alors apparaissent des accidents de graphiques (points d'inflexion — paliers — pointes, etc.) que la méthode des restes permet d'évaluer pour une extraction maximum théorique impossible à réaliser pratiquement.

En somme, ces derniers graphiques donnent des indications analogues à celles que VIEWEG a obtenues pour les composés soude-cellulose, et révèlent les points pour lesquels la méthode des restes a permis de chiffrer des compositions définies.

Le graphique $\frac{A + E}{C}$ exprime ce que l'on pourrait appeler le « gonflement », c'est-à-dire le total du nombre en molécules acétone-eau en présence d'une molécule du produit cellulosique.

Dans la description des résultats obtenus pour ne pas charger inutilement l'exposé nous n'avons pas donné les chiffres obtenus par les pressages intermédiaires mais seulement ceux du pressage total. Il a d'ailleurs été vérifié dans tous les

cas que tous les chiffres $\frac{A}{C}$, $\frac{E}{C}$ se plaçaient sur une droite en fonction des volumes d'extraction.

Nitrocellulose.

Les essais ont porté sur une nitrocellulose titrant 11,9 0/0 d'azote et du type haute viscosité. Le poids moléculaire pour un groupe en C, est de 266, ce qui correspond dans le cas du trempage de 10 g à C = 0,0374, le nombre de groupement NO₂, étant de 2,26 par molécule.

Résultats d'absorption à la limite de pressage.

Compositions eau-acétone Acétone en volumes 0/0	Volumes extraits	$\frac{A}{C}$	$\frac{E}{C}$	$\frac{A + E}{C}$
80	71	8,53	8,04	16,57
70	81,5	5,33	5,55	10,88
60	83	4,33	7,42	11,75
50	89,5	3,06	3,01	6,07
40	90,5	2,65	3,20	5,85
30	84	2,73	12,30	15,03
20	76,5	2,67	25,36	28,08
10	77,5	1,30	27,64	28,94

Le commencement visible de gélatinisation se situe vers la composition 40.

Graphique $\frac{A}{C}$. — Ce graphique, d'un mouvement régulier, montre deux points d'inflexion aux compositions : 20 et 40. Les compositions 20, 30 et 40 sont en palier.

Graphique $\frac{E}{C}$. — Il présente des cassures à 20, 60 et 70, et un palier en creux entre 40 et 50. La composition 50 est en minimum absolu et il est à remarquer qu'à cette composition le nombre de molécules d'acétone et d'eau pour une molécule de nitrocellulose est le même.

Graphique $\frac{A+E}{C}$. — Le graphique de gonflement est très parallèle à celui de $\frac{E}{C}$, le minimum de gonflement étant à la composition 40.

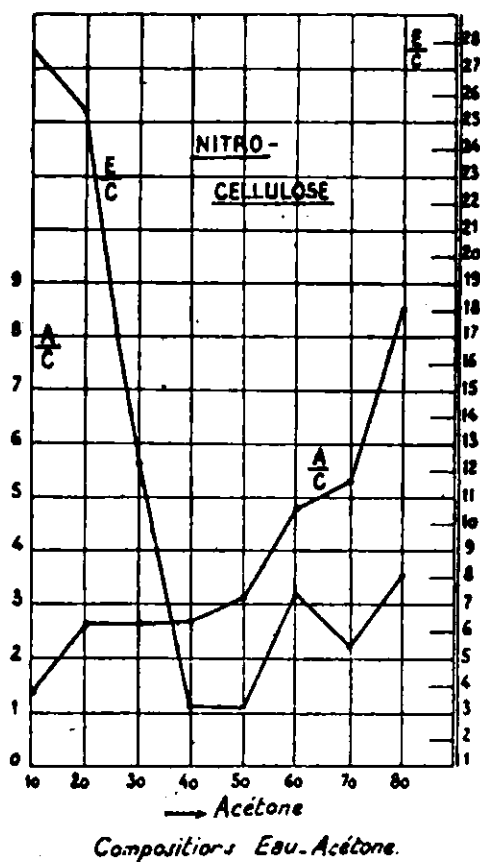


Fig. 2.

Convergences. — Il existe deux groupes de convergences. Le premier, entre les compositions 20 et 30, donne $\frac{A}{C} = 1$, avec un volume de pressage théorique de 98 cm³ et un $\frac{E}{C}$ pratiquement nul.

Le second embrasse les compositions 40, 50, 60, 70, 80 avec les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Pour } 40: & 4,02 x + 30,5 y - 444,6 = 0 \\ \text{Pour } 50: & 5,00 x + 29,5 y - 588,6 = 0 \\ \text{Pour } 60: & 4,84 x + 23 y - 509 = 0 \\ \text{Pour } 70: & 5,32 x + 21,5 y - 548,2 = 0 \\ \text{Pour } 80: & 3,06 x + 11 y - 853,7 = 0 \end{aligned}$$

Les résolutions d'équations effectuées deux à deux donnent les valeurs suivantes pour y (soit $\frac{A}{C}$) = 2,18 — 2,19 — 2,3 — 1,86 correspondant à une valeur moyenne de convergence de 2,13 avec un volume au pressage théorique de 95,6 et un $\frac{E}{C}$ pratiquement nul.

Ces essais ont été recommencés quatre fois et ont donné des résultats très concordants, soit pour $\frac{A}{C}$:

$$2,13-2,18-2,2-2,30$$

la moyenne ressort donc à $\frac{A}{C} = 2,2$.

En résumé. — Il apparaît deux fixations nitrocellulose-acétone, l'une pour 2,2 molécules d'acétone pour une molécule de nitrocellulose, soit une molécule d'acétone par groupe NO_2 (théorie 2,25) et sans fixation d'eau. Ce résultat confirme les travaux de MM. Desmaroux et Mathieu.

La seconde fixation apparaît pour 1,1 molécule d'acétone par molécule nitrocellulose. — Dans ce composé un seul groupe NO_2 fixerait de l'acétone. — M. Mathieu a signalé également ce point.

Il est à noter que la gélatinisation visible apparaît dès que la concentration d'acétone 40 est réalisée, et c'est à partir de cette composition minimum que la convergence des résultats apparaît pour $\frac{A}{C} = 2,2$. A la composition 40 le gon-

flement $\frac{A + E}{C}$ est également le minimum. La composition 40 met en présence 14 molécules d'acétone, 88 molécules d'eau et une molécule de nitrocellulose.

Acétocellulose secondaire.

L'acétocellulose secondaire utilisé titre 55 0/0 d'acide acétique; il est parfaitement soluble dans l'acétone. Un tel produit dans le groupement élémentaire en C. a un poids moléculaire de 263 et contient donc 2,4 groupes acétyl et 0,6 groupe OH. La concentration C correspondante est 0,038.

Résultats d'absorption à la limite de pressage.

Composition eau-acétone Acétone en volume	Volumes extraits	$\frac{A}{C}$	$\frac{E}{C}$	$\frac{A + E}{C}$
0/0				
60	82,9	4,66	5,70	10,36
55	84,6	3,86	6,41	10,27
50	81,7	4,12	9,61	18,73
45	81,5	3,71	11,58	15,24
40	79,15	3,57	15,45	19,02
35	78,85	3,65	28,42	27,07
30	77,35	2,62	21,85	24,47
25	79,65	2,07	20,8	22,87
20	79,25	1,81	22,40	24,21
10	80,75	0,91	28,88	24,79

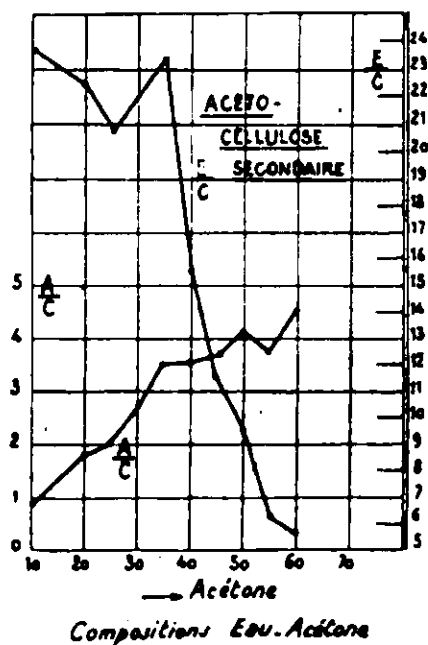


Fig. 2.

Graphique $\frac{A}{C}$. — Ce graphique montre des accidents en creux aux compositions 25 et 55, et un semi-palier 35, 40, 45.

Graphique $\frac{E}{C}$. — On retrouve un creux très net à 25 suivi d'une pointe à 35.

Graphique $\frac{A+E}{C}$. — Le gonflement est maximum à 35.

Convergences. — Il existe deux groupes convergents. Le premier embrasse les compositions 20, 25, 30 et correspond à $\frac{A}{C} = 0,73$ (moyenne de 4 essais) avec $\frac{E}{C}$ voisin de 2.

Le deuxième groupe embrasse les compositions 40, 45, 50, 55 avec $\frac{A}{C} = 1,48$ (moyenne de 4 essais) et $\frac{E}{C} = 0$.

Il y aurait donc 2 composés. Le premier comporterait sensiblement 0,75 molécules acétone et 2 groupes H_2O pour une molécule d'acétate en C_6 , autrement dit 3 molécules acétone et 8 molécules d'eau pour 4 molécules d'acétate secondaire. Il se forme dans les milieux riches en eau.

Le second comporterait 1,5 molécule acétone pour une molécule d'acétate secondaire et sans fixation d'eau, soit 3 molécules d'acétone pour 2 molécules d'acétate. Ce composé se formerait dans les milieux riches en acétone.

Le premier composé se forme pour une composition minimum de 7 molécules d'acétone et 118 molécules d'eau en présence d'une molécule de diacétate.

Le second pour une composition minimum de 14 molécules d'acétone et de 70 molécules d'eau par molécule de diacétate.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux de MM. Meunier et Revillon dans l'étude déjà citée sur le gonflement des soies d'acétocellulose dans des mélanges eau-acétone.

Ces auteurs centrifugent les écheveaux de soie d'acétate après trempage et dosent chimiquement l'acétone fixée. Il est bien certain que tout comme dans notre cas on ne peut qu'approcher de l'essorage théorique que seule une méthode d'interpolation permet de chiffrer.

Si l'on calcule les résultats obtenus par MM. Meunier et Revillon, en transposant les pourcentages d'acétone en nombre de molécules fixées par molécule d'acétocellulose $\frac{A}{C}$ on obtient les chiffres suivants :

Concentration acétone de trempage	$\frac{A}{C}$ calculé
20	0,77
25	1,01
35	1,26
40	1,59
43	1,68
44	1,76

Le graphique indique, tout comme dans notre cas, des accidents de régularité à 25 et 43.

Nous avons reproduit les essais de MM. Meunier et Revillon en utilisant une soie d'acétocellulose (Seraceta). Les résultats obtenus par notre méthode coïncident remarquablement avec ceux des auteurs cités. Cependant si l'on compare les chiffres de fixation $\frac{A}{C}$ sur soie avec ceux de l'acétate en poudre on constate une profonde différence. Par exemple :

Composition	Acétate poudre	Acétate soie	Les chiffres de M. Meunier sont entre parenthèses
20	1,81	0,77 (0,77)	
25	2,07	1,00 (0,99)	
35	3,65	1,28 (1,26)	
40	3,57	1,58 (1,59)	

Cette différence paraissait inexplicable, mais elle disparut complètement lorsqu'après lavage des écheveaux de soie à la benzine, l'apprêt fut enlevé. Cet apprêt gras retardait évidemment la pénétration eau-acétone; après sa disparition, les résultats obtenus furent les mêmes dans les deux formes d'acétate.

Triacétate de cellulose.

Le triacétate utilisé et qui a gardé la forme fibreuse titre 61 0/0 d'acide acétique et se rapproche donc beaucoup du triacétate théorique. Le poids moléculaire calculé pour le groupe en C, est de 281, ce qui correspond à $C = 0,0355$ (pour 10 g) et 2,8 groupes acétyl fixés.

Résultats d'absorption à la limite de pressage.

Composition eau-acétone Acétone en volumes	Volumes extraits	$\frac{A}{C}$	$\frac{E}{C}$	$\frac{A + E}{C}$
0/0				
80	81,5	6,03	6,19	12,22
70	80,5	6,01	6,29	12,3
60	78	6,07	9,92	16
50	81	4,74	10,56	15,8
40	79,5	4,17	15,24	19,41
30	70,5	8,58	17,62	21,2
20	80	2,64	20,6	28,24
10	81,5	1,2	24,1	25,3

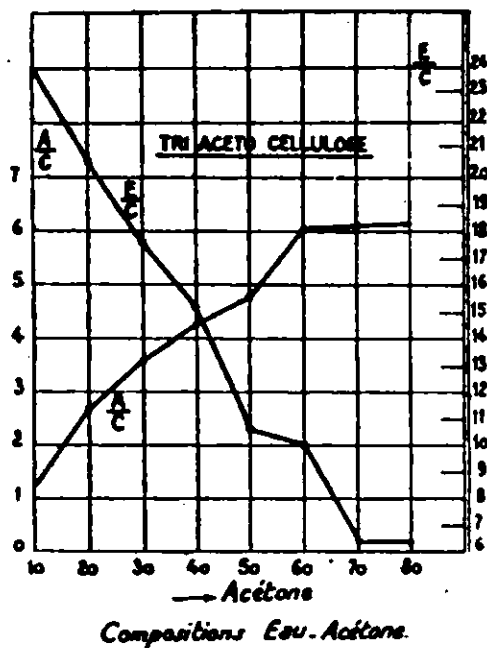


Fig. 4.

Le graphique $\frac{A}{C}$ indique un palier net pour les compositions 80-70 et 60, et un point d'inflexion pour 50. Le graphique $\frac{E}{C}$ montre un décrochement entre 50 et 60 et un palier 70, 80.

Le gonflement $\frac{A + E}{C}$ indique un creux pour 50, une pointe pour 60 et un palier 70, 80.

Convergences. — Pour les hautes teneurs d'acétone de 60 à 80 0/0 la convergence s'établit pour $\frac{A}{C}$ voisin de 3 (exactement 3,2) pour un volume de pressage théorique de 91 cm³ et un $\frac{E}{C}$ pratiquement nul (0,3).

Pour les teneurs plus basses de 20 jusqu'à 50, la fixation $\frac{A}{C}$ est de 1,5 avec un volume de pressage de 98 cm³ et un $\frac{E}{C}$ nul.

Conclusions. — Dans les mélanges à teneur élevée d'acétone, le triacétate fixe 3 molécules d'acétone par groupe C, soit donc très près de 1 molécule d'acétone par groupe acétyl (théorie 2,88).

Pour les concentrations acétoniques plus faibles, il apparaît un autre composé : fixation de 1,5 molécule d'acétone, soit 3 molécules d'acétone pour 6 groupes étyl, et dans les 2 cas la fixation de l'eau est pratiquement nulle ou tout au moins douteuse.

Le premier composé se forme lorsqu'il y a au minimum en présence environ molécules d'acétone et 62 molécules d'eau par molécule de triacétate.

Le second pour 7 molécules d'acétone et 126 molécules d'eau pour une molécule triacétate.

Ethylecellulose.

C'est le produit commercial comportant environ 2,1 groupes éthoxyl (soit 0/0 éthoxyl) et 0,9 groupes OH, que nous avons utilisé. Le poids moléculaire du groupe en C, est alors de 218 et la concentration C de 0,0458.

Résultats d'absorption à la limite de pressage.

Composition eau-acétone Acétone en volume	Volumes extraits	$\frac{A}{C}$	$\frac{E}{C}$	$\frac{A + E}{C}$
0/0	cm ³			
10	78	0,77	25,86	26,13
20	78,2	1,90	24,85	26,75
25	78,6	2,28	23,02	25,25
80	72,7	2,65	22,41	25,06
85	78,6	8,14	19,85	22,49
40	78,1	8,78	17,40	21,18
45	78,9	4,16	15,11	19,27
50	76	4,85	11,58	15,98
55	77,2	4,64	8,97	13,61
60	77,8	4,87	7,28	12,15
65	75	5,79	6,97	12,76
70	74,8	6,50	4,97	11,47

Graphique $\frac{A}{C}$. — On y distingue deux accidents très nets, l'un à la composition 25, l'autre à la composition 50.

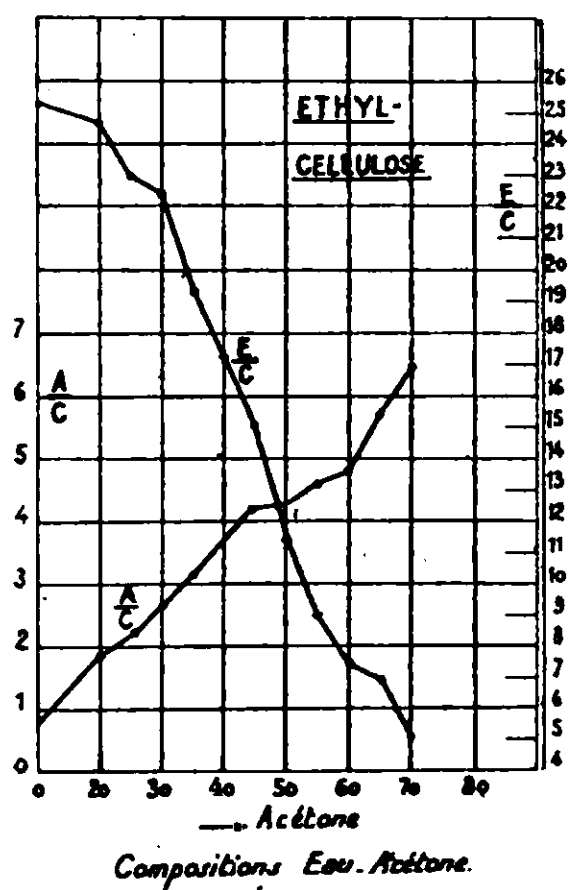


Fig. 5.

Graphique $\frac{E}{C}$. — Il présente une pointe pour la composition 20, un accident à 25 et à 60-65.

Graphique $\frac{A + E}{C}$. — On retrouve les mêmes accidents que pour mais beaucoup plus accusés, le gonflement est maximum pour la composition 20.

Convergences. — Les calculs de convergence font apparaître deux systèmes convergents.

Le premier, pour les faibles teneurs d'acétone 20-25-30, se situe à $\frac{A}{C} = 0,70$ et $\frac{E}{C} = 2$ environ, le volume de pressage théorique étant de 96 cm³.

Le second se situe pour les teneurs plus élevées 50, 55, 60 avec $\frac{A}{C} = 1,5$ $\frac{E}{C} = 0$ et un volume de pressage théorique de 98 cm³.

Conclusion. — Il apparaît donc que l'éthylcellulose forme deux composés. Le premier avec 0,7 molécules d'acétone et 2 molécules d'eau par molécule d'éthylcellulose, soit très approximativement 3 molécules d'acétone et 8 molécules d'eau pour 4 molécules d'éthylcellulose. Le second avec 1,5 molécules d'acétone par molécule d'éthylcellulose, soit 3 molécules d'acétone pour 2 molécules d'éthylcellulose.

Il est à remarquer que ces résultats sont exactement les mêmes que ceux qui ont été obtenus avec le diacétate de cellulose.

La première fixation a lieu lorsque sont en présence 6 molécules d'acétone et 96 molécules d'eau pour une molécule d'éthylcellulose. La seconde se produit pour 15 molécules d'acétone et 60 molécules d'eau au minimum.

Benzylcellulose.

Le produit utilisé a été la benzylcellulose commerciale comportant environ 2 groupes benzyl fixés par élément de chaîne en C₆, le poids moléculaire est alors de 342 et C = 0,0292.

Résultats d'absorption à la limite de pressage.

Composition eau-acétone Acétone en volumes	Volumes extraits	$\frac{A}{C}$	$\frac{E}{C}$	$\frac{A + E}{C}$
0/0				
10	86	0,89	23,01	28,90
20	85	2,01	20,38	22,39
25	82,8	2,61	22,16	24,77
30	84,2	3,41	24,26	27,67
35	81,8	3,79	19,30	23,09
40	84	4,01	14,25	18,26
50	82	5,42	12,36	17,78
60	84	5,73	7,30	13,03
70	84	6,52	4,17	10,69
80	83	7,45	2,30	9,75

Graphique $\frac{A}{C}$. — Ce graphique accuse deux points d'inflexion, l'un à 40, l'autre à 50.

Graphique $\frac{E}{C}$. — On remarque un accident en pointe aiguë maximum absolu pour la composition 30, un creux pour 20 et 2 points d'inflexion 40, 50.

Graphique $\frac{A + E}{C}$. — Les accidents sont les mêmes que pour $\frac{E}{C}$, le maximum absolu de gonflement est à la composition 30.

Convergences. — L'étude des convergences montre bien en effet que des convergences se produisent autour des compositions donnant des accidents sur les précédents graphiques.

C'est ainsi que les droites de pressage 20-25-30 convergent pour $\frac{A}{C}$ très voisin de 1 avec un volume de pressage final de 97 cm³ et pour un $\frac{E}{C}$ voisin de 2.
Les droites 50, 60, 70, 80 convergent pour un $\frac{A}{C}$ très près de 2, soit 1,9, la fixation d'eau, volume de pressage 98 cm³.

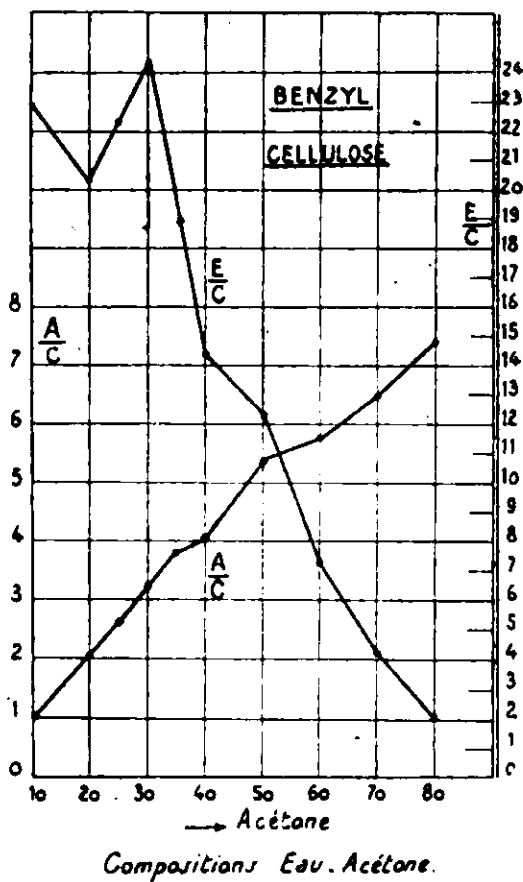


Fig. 6.

Il y aurait donc deux composés d'addition; le premier comportant 1 molécule benzylcellulose et 1 molécule d'acétone et 2 molécules d'eau, le second accuse la composition : 1 molécule benzylcellulose, 2 molécules d'acétone, soit donc 1 molécule d'acétone fixé sur chaque groupement benzyl.
Le premier composé se forme lorsqu'il y a au minimum en présence 9 molécules d'acétone et 152 molécules d'eau par molécule de benzylcellulose.
Le second lorsqu'il y a au minimum en présence 23 molécules d'acétone et 15 molécules d'eau par molécule de benzylcellulose.
Résumé. — Le tableau suivant résume les résultats qui viennent d'être obtenus.

Fixation eau et acétone (molécules).

Produit cellulosique	Nombre de groupement éther ou esters (par groupe en C ₆)	Molécules acétone fixées par mol. du produit cell. (en C ₆)	Molécules eau fixées par mol. du produit cell. (en C ₆)
Nitrocellulose.....	2,26	2,2	0
Diacétocellulose.....	2,4	1,1	0
Triacétocellulose.....		1,5	0
	2,88	0,75	2
Éthylcellulose.....		8	0
		1,5	0
		1,5	0
		0,7	2
Benzylcellulose.....		2	0
		1	2

La *nitrocellulose* forme donc deux composés :

- a) 2,2 molécules acétone par molécule nitro (soit 1 molécule acétone par groupe NO_2);
- b) 1,1 molécule acétone par molécule cellulosique (soit 4 molécules acétone pour un seul groupe nitro et ceci sans fixation d'eau).

L'*acétocellulose* forme également deux composés :

- a) 3 molécules acétone pour 2 molécules acétocellulose, sans fixation d'eau ;
- b) 3 molécules acétone et 8 molécules d'eau pour 1 molécule acétocellulose.

La *triacétocellulose* forme deux composés :

- a) 3 molécules acétone par molécule acétocellulose (soit environ 1 molécule par groupe acétyl) et ceci sans fixation d'eau ;
- b) 1,5 molécule acétone par molécule acétocellulose, soit 1 molécule acétone fixée sur un seul groupe acétyl et ceci sans fixation d'eau.

L'*éthylcellulose* forme deux composés :

- a) 3 molécules acétone pour 2 molécules éthylcellulose sans fixation d'eau ;
- b) 3 molécules acétone et 8 molécules d'eau pour 4 molécules éthylcellulose.

La *benzylcellulose* forme également deux composés :

- a) 2 molécules acétone par molécule benzylcellulose (soit 1 molécule acétone par groupe benzyl) et ceci sans fixation d'eau ;
- b) 1 molécule d'acétone et 2 molécules d'eau par molécule benzyl (soit un seul groupe benzyl fixant de l'acétone).

Il est assez curieux de constater que les produits les plus hydrophobes : nitrocellulose, triacétocellulose, benzylcellulose, ont le même rythme de fixation, c'est-à-dire 2 composés dont l'un comprend 1 molécule acétone par chaque groupe éther ou ester, et l'autre une seule molécule acétone sur un seul groupe éther ou ester.

La diacétocellulose et l'éthylcellulose ont le même genre de fixation distinct du groupe précédent avec tous deux les mêmes chiffres de fixation.

(Travail exécuté aux laboratoires de la Société
Clément et Rivière.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 MAI 1943.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.**Assemblée générale.*

L'Assemblée générale approuve à l'unanimité le Rapport du Commissaire aux Comptes pour l'Exercice 1943.

Le Président procède à la remise des prix aux lauréats de la Société pour l'année 1943.

Prix Le Bel: MM. G. CHAMPETIER.
J. V. HARISPE.
L. VELLUX.

Prix Adrian: M. N. LOSAC'H.

Prix Ancel: MM. J. CLÉREN.
F. J. TABOUZY.

L'an prochain seront attribués deux prix Le Bel d'une valeur de 3.000 francs chacun pour des travaux se rattachant à la stéréochimie ou à la structure des molécules.

Assemblée ordinaire.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société:

M. Jean BLETHON, chimiste, chef du laboratoire de chimie de la Manufacture Rhône-Loire, 1 bis, quai de la Loire, Roanne (Loire), présenté par MM. DELANEY et CHAMPETIER.

M. WINTERMITZ, docteur en médecine, licencié ès sciences, Faculté des Sciences de Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et MOUSSERON.

M. Albert BÉOUÉ, ingénieur-chimiste à la Société des Matières Colorantes de Saint-Denis, 144, boulevard Ornano, à Saint-Denis (Seine), présenté par MM. JOLINIS et THESMAR.

M. Maurice ROCH, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, 19, rue Dieu, Paris (10^e), présenté par M^{me} P. RAMART et M^{lle} M. MONTAGNE.

Le pli cacheté n° 870 a été déposé par M. PRAT, le 19 mai.

Le Société a reçu les ouvrages suivants:

Contribution à l'étude des thioocto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triasines-1.2.4, par E. CATTALAIN, docteur ès sciences physiques. G. DOIN, édit., Paris, 1943. 1 vol. 142 p.

Recherches sur les complexes acétiques du plomb. Thèse de doctorat ès sciences, par Ed. GRILLOT, Paris, 1943.

Les grands problèmes de la métallurgie moderne, par Léon GUILLET, membre de l'Institut, directeur de l'École centrale des Arts et Manufactures. Bibliothèque de Philosophie scientifique. Flammarion, Paris, 1943, 1 vol. 290 p., 48 fig.

Le Président fait part du décès de notre collègue G. GIRN et donne la parole à M. OLMER qui lit la notice suivante.

J'ai le regret d'annoncer à la Société chimique le décès, survenu le 13 mai 1948, de Guy GIRN, professeur de chimie minérale à la Faculté libre des Sciences de Paris; notre collègue qui n'était âgé que de 48 ans laisse onze enfants, dont le plus jeune n'a que deux ans.

Originaire des Deux-Sèvres, Gire, après avoir passé ses certificats de licence à Poitiers et à Bordeaux, prépara un diplôme d'études supérieures à Bordeaux, au laboratoire de Duhem, qui le tenait en grande estime. Après la mort de ce savant, il vint à Paris en 1917, où, pendant deux ans, il fut préparateur de Matignon au Collège de France, puis il entra à l'Institut Catholique où il acheva sa thèse de doctorat. C'est là qu'il gravit tous les échelons de sa carrière de professeur, dans laquelle sa compétence et l'originalité de ses exposés le firent hautement apprécier de ses élèves.

Mais ce furent surtout ses qualités de chercheur qui le placèrent au premier rang. Élève des physico-chimistes Duhem et Matignon, il garda toute sa vie l'empreinte qu'il avait reçue de ces deux savants. C'est en effet à la physico-chimie qu'appartiennent ses premiers travaux : sa thèse de doctorat sur la décomposition thermique des chloro-sels de la mine de platine, ses recherches sur l'hydrolyse du sulfate de nickel et du sulfate de vanadium, sur la décomposition des siliciures de magnésium et enfin les mesures calorimétriques qui précisèrent l'oxydation par l'eau oxygénée de l'oxyde de vanadium. C'est aussi à cette branche de la chimie que se rattachent les thèses qu'il dirigea dans son laboratoire, celle de M. Puche sur le chloro-osmiate de baryum, celle de M. Rivencq, sur les équilibres entre les sels de vanadium, celle de M. Fouasson sur les tellurates de nickel et de cobalt.

Indépendamment de ces travaux théoriques, le souci d'élever une famille qui augmentait rapidement, lui fit mettre au service de l'industrie chimique ses qualités de chercheur. Pendant sa longue collaboration à l'Office des Pêches Maritimes, il étudia systématiquement les corrosions des boîtes de conserves, soit en fer-blanc, soit en produits de remplacement. Ces travaux le conduisirent à étudier, en particulier pour la Société générale du Magnésium, les corrosions d'un grand nombre d'alliages de magnésium et à breveter un procédé de fabrication de ce métal. Quelques travaux de chimie pure, comme ceux sur le ferro-titane ou sur le glucinium, alternent, à la fin de sa carrière, avec d'autres plus industriels, comme l'extraction du nickel des alliages ferreux, l'ignifugation des panneaux isolants et bien d'autres que j'oublie. En septembre 1939, la Société d'Électrochimie le chargeait de la direction d'un laboratoire de recherches dans une usine de Savoie. Ce travail le fatigua beaucoup, et quand il regagna son laboratoire en 1940, la maladie le força plusieurs fois à interrompre son activité.

Ces occupations si variées, une vive intelligence affinée par des études secondaires très poussées, un goût prononcé pour la philosophie lui avaient donné une culture générale approfondie. Il aimait la discussion et prenait volontiers le contre-pied des idées de son interlocuteur; mais il le faisait avec une telle politesse et tant d'esprit que l'on ne pouvait s'en blesser. Aussi laisse-t-il de nombreux amis, à qui il appartiendra de veiller sur l'avenir matériel de ses enfants. A cette nombreuse petite famille, ainsi qu'à sa veuve si éprouvée, la Société chimique offre ses condoléances les plus sincères.

M. le chanoine L. PALFRAY présente les travaux suivants :

Sur quelques constituants de l'essence de ciste labdanum (cistus ladaniferus),
par S. SABBTAY et L. TRABAUD.

L'essence de ciste, à odeur résineuse, menthée, ambrée et d'encens, est peu connue au point de vue chimique. H. MASSON (C. R., 1912, 154, 517), qui a étudié une résine de ciste, a pu identifier l'acétophénone et la triméthyl-1.5.5 cyclohexanone-6. Quant à H. J. EMMANUEL (Arch. Pharm., 1912, 250, 111), qui a analysé une résine d'origine crétoise, il n'a pas apporté la preuve que l'alcool isolé par lui, le ladanol, $F = 89^\circ$, était véritablement le galol.

Nos essais ont porté sur deux essences de provenance différente, l'une à partir de plantes fraîches, l'autre à partir de plantes desséchées. Nous avons identifié les constituants suivants : Des *acides combinés* (acétique, peut-être formique, à côté d'acides à odeur ranche, qui font l'objet d'une étude en cours); des *phénols* (eugénol, benzoate F mixte = 68° , dont la teneur serait, d'après l'indice de méthoxyle, d'environ 3,3 0/0); des *aldéhydes combinables au bisulfite* (benzolque, semicarbazone F mixte = 238°); des *cétones combinables au réactif de Girard et Sandulesco* (acétophénone, semicarbazone F mixte = 207° , une cétone à odeur menthée, semicarbazone $F = 232^\circ$, qui pourrait bien être la cétone de Masson); un *mélange de terpènes*, $E_b = 154^\circ\text{--}159^\circ$, $n_D^{20} = 1,4725$, $d_4^{20} = 0,8594$, $\alpha = -30^\circ 30'$, dont le spectre Raman, aimablement pris par MM. Dupont et Dulou, n'a montré « qu'un fond continu intense, sur lequel aucune raie n'apparaît ».

Présence de lédol dans une cistacée (cistus ladaniferus),
par S. SABBTAY et P. GILLY.

La fraction alcoolique, $E_b/7 = 127^\circ\text{--}132^\circ$, $\alpha = +7^\circ 40'$ de l'essence de ciste, a déposé à la longue des cristaux, $F = 105^\circ\text{--}106^\circ$ (alcool aq.), qui n'ont pas donné de dépression avec le lédol, alcool sesquiterpénique tertiaire azulénogène, $C_{15}H_{22}O$, que nous avons isolé à partir de l'essence de ledon des marais (Ledum palustre), mise aimablement à notre disposition par la Maison Schimmel et Cie de Miltitz. Le lédol donne la réaction colorée des sesquiterpènes azulénogènes de Sabetay et se distingue ainsi du sclaréol de Janot, également alcool sesquiterpénique tertiaire, de même formule et de même P. F. Le lédol (camphre du lédum) a été assez rarement rencontré dans la nature. Jusqu'à présent, on l'a signalé dans les familles suivantes : éricacées, rutacées et labiées (Hasenfratz).

Sur quelques nouveaux constituants de l'essence de lavandin;
par G. GOLBN.

L'auteur a réussi à isoler et à identifier les composés suivants : *Acétate de linalyle* ($\alpha_D^{20} = -7^\circ 48'$), qui par saponification donne du l-linalol; $\alpha_D^{20} = -16^\circ 14'$, phényluréthane ($F =$

mixte 66°) et de l'acide acétique; ester *p*-bromophénacyle (F mixte = 85°-86°); éthylamyl-cétone, dinitro-2.4 phénylhydrazone (F mixte = 66°-67°), semicarbazone (F mixte = 117°); cinéol, combinaison cinéol — *o*-crésol (F mixte = 56°), combinaison cinéol — résorcine (F mixte = 81°); aldéhydes, très importants pour l'odeur du lavandin.

Sur un nouveau procédé de dosage des alcaloïdes volatils (nicotine, conine, spartéine, etc., dans la plante,

par L. PALFRAY, S. SABETAY et F. PAIBAUT.

Le nouveau procédé utilise la codistillation sous vide au moyen du glycol éthylénique, déjà utilisée par S. Sabetay pour l'analyse des essences concrètes et absolues (*Ann. chim. anal.*, 1939, 21, 173) et pour le dosage des huiles essentielles dans les drogues et les épices (*Ann. chim. anal.*, 1940, 22, 217). Les feuilles de tabac (prise d'essai de 2 à 5 g) sont distillées sous 15 mm avec du glycol $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$, contenant une petite quantité d'agent alcalin (HOK , CO_2K , borax, antipyrine, etc.). L'ammoniac dégagé s'en va dans la trompe, et l'alcaloïde volatil passe avec le glycol. Le distillat est additionné d'eau, et l'alcaloïde titré avec SO_3H , N/20 en présence de pourpre de bromophénol comme indicateur. Le distillat glycolique peut également convenir pour la précipitation quantitative des alcaloïdes par l'acide silicotungstique ou d'autres réactifs précipitant les alcaloïdes.

Essai de torréfaction des tabacs,

par L. PALFRAY, S. SABETAY et Léonce BARBÉ.

Dans le cadre des études de L. Palfray et S. Sabetay sur le parfum du tabac, l'auteur a entrepris des essais systématiques de torréfaction du tabac au moyen d'un dispositif permettant de réaliser une température fixe et une répartition parfaite de la température. La torréfaction permet non seulement le séchage du tabac et sa stabilisation par destruction des diastases, mais également une bonification du goût et de l'arôme. L'auteur a réalisé des torréfactions entre 110° et 340° et a pu noter selon la température utilisée, des odeurs de tabac torréfié, de cacao, de chocolat, de café, de gaz d'éclairage, d'ammoniac, etc., ce qui a permis de déterminer l'optimum gustatif et olfactif.

Le dispositif est applicable à l'étude de la torréfaction et de la distillation d'autres produits: racines, feuilles, etc.

En ce qui concerne les parfums résultant de la torréfaction du tabac, l'étude en est en cours d'exécution.

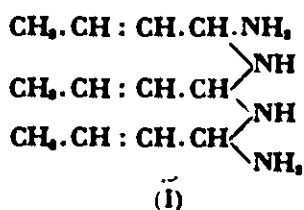
Action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde crotonique,
par M. Marcel DELÉPINE.

Cette action, malgré la simplicité des ingrédients mis en œuvre, méritait d'être examinée plus à fond qu'elle ne l'a été jusqu'ici. Wurtz, en 1879, a décrit sous le nom de tricrotonylénamine un corps fort bien cristallisé, de formule $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4$, que Delépine, lors d'un travail publié en 1907, a identifié avec une soi-disant hexaéthylidènetétramine ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4$), obtenue par Kudernatsch. En réalité, la base de Wurtz est accompagnée d'un isomère beaucoup plus soluble.

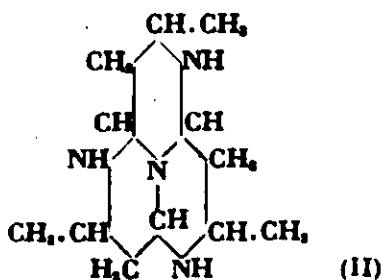
M. Delépine décrit l'obtention et les propriétés physiques des deux bases, ainsi que leurs nombreux sels: chlorhydrates, sulfates, chloroplatinates, chloroiridates, reineckates, ferrocyanures, ferricyanures, picrates. Tous ces sels font ressortir la tribasicité fort nette des deux bases (ce que Wurtz avait indiqué pour la sienne). Exemple: Ferrocyanures $\text{B}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$, ferricyanure $\text{B}.\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$. L'hydratation peut différer.

Les deux tricrotonylidènes-tétramines donnent des dérivés trinitrosés ou trichlorés à l'azote, ce qui indique la présence de trois NH .

L'oxydation permanganique de la base de Wurtz donne, sans ambiguïté, après que l'on a chauffé le produit d'oxydation, une substance peu soluble de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}$, correspondant à un anhydride de l'acide β -aminobutyrique, corps des plus singuliers, sublimable, insoluble dans la plupart des solvants, ne s'hydratant bien que par ClH à 130° en chlorhydrate d'acide β -aminobutyrique. De ces faits, M. Delépine déduit la formule II qu'il avait déjà suggérée en 1907, en rejetant la formule I que Wurtz avait attribuée à sa tricrotonylénamine.



(I)



(II)

Une multitude d'autres détails ont été fournis au cours de l'exposé et se retrouveront aux *Comptes rendus*. L'isomérisie provient de ce que dans l'une des bases les 3 CH₃ sont d'un même côté du plan général, alors que dans l'autre, il y en a deux d'un côté et un de l'autre. On fait ici la supposition que les trois anneaux sont dans un même plan; s'ils étaient en « parasol », par suite de l'orientation des trois valences de l'azote, on aurait, théoriquement, davantage d'isomères, mais il est possible que, même dans ce cas, leur nombre se restreigne à deux (des paires d'énantiomorphes, naturellement, pour chaque isomère).

Il n'est pas inutile de faire remarquer que l'expression classique aldéhydrate d'ammoniaque, qui présume une combinaison du type R.CH(OH).NH₃, ne correspond qu'exceptionnellement à ce type.

Etude de la corrosion sèche des métaux au moyen d'une thermobalance,
par P. CHEVENARD, X. WACHÉ et R. DE LA TULLAYE.

Parmi les méthodes en usage pour étudier la corrosion sèche, c'est-à-dire pour suivre les progrès de l'attaque subie par un métal dans un gaz ou dans une vapeur, l'une des meilleures consiste à enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, à température donnée. Une thermobalance a été construite dans ce but au Laboratoire d'imphy. Cet appareil est classique dans son principe; mais, grâce à diverses particularités de construction, il associe la sensibilité et la fidélité nécessaires à l'étude des alliages industriels appelés *inoxydables*, à la robustesse indispensable dans un laboratoire d'usine.

L'échantillon est une plaquette ou un faisceau de fils suspendus à une herse en silice fondue, à l'intérieur d'une cloche de silice placée dans un four électrique. La température peut atteindre 1100° et demeurer constante à 1 degré près, aussi longtemps qu'on le désire, par le jeu d'un régulateur à fil dilatable. La hampe de silice portant la herse est solidaire à l'étrier d'une balance, dont le fléau s'incline d'un angle proportionnel à la variation de masse de l'échantillon. Cette déviation, amplifiée par un miroir, s'enregistre sur un papier sensible enroulé sur un tambour de chronographe.

Le couteau de la balance est remplacé avec avantage par une suspension quadri-filaire en rubans d'invar. Des amortisseurs à huile étouffent l'effet des vibrations et des chocs, toujours intenses dans une usine métallurgique. Jusqu'à présent, le gaz ou la vapeur contenu dans la cloche sont à la pression atmosphérique; mais un dispositif est à l'étude pour permettre des expériences en atmosphère raréfiée.

Les courbes enregistrées sont fines et sans bavures; elles se prêtent, non seulement à des pointés précis, mais à une élaboration graphique par la méthode des dérivées. Dans le cas du nickel pur ou des ferromagnétiques à hautes teneurs exposés à l'air et étudiés sur plaquettes, ces courbes sont des quasi-paraboles, forme qui traduit une vitesse instantanée d'oxydation sensiblement réciproque à l'épaisseur de la pellicule oxydée déjà formée. L'emploi des fils complique l'interprétation quantitative puisque la surface métal-oxyde diminue au fur et à mesure que l'attaque progresse. Les fils offrent néanmoins deux avantages: haute sensibilité, grâce à la grande surface exposée pour une faible masse; préparation plus facile que celle des plaquettes laminées à froid ou usinées.

Les différentes singularités dans la marche de l'oxydation: écaillage ou fissuration de la pellicule, transformation des oxydes, etc., se traduisent sur les graphiques par des changements d'allure que la netteté des tracés permet de caractériser sans hésitation.

Sur le mécanisme de la réaction d'oxydation superficielle du fer,
par M^{me} André MICHEL, M. Jacques BÉNARD et M. Georges CHAUDRON.

Les réactions qui donnent naissance à des corps solides sont conditionnées à la fois par l'aptitude réactionnelle des éléments réagissants et par les possibilités de diffusion de ces éléments à travers les produits de la réaction. En effet, la formation d'une pellicule solide continue qui tend à séparer les corps réagissants n'entraîne pas nécessairement l'arrêt de la réaction, mais subordonne son développement aux possibilités de diffusion; la vitesse de diffusion étant en général inférieure à la vitesse de réaction, il tend à s'établir entre les deux milieux une variation progressive de la concentration.

L'oxydation superficielle du fer constitue un exemple intéressant d'une réaction de ce genre, car elle peut donner naissance à différents oxydes définis: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, susceptibles de former entre eux des solutions solides. L'examen de la pellicule d'oxydation du fer au moyen de l'analyse thermomagnétique et de l'analyse aux rayons X par la méthode normale, montre que les oxydes qui la constituent sont juxtaposés en couches successives par ordre d'oxydation décroissante en profondeur. Si l'on compare les pellicules obtenues à différentes températures comprises entre

250° et 900°, on constate que la tendance à passer au terme le plus oxydé (Fe_2O_3), est d'autant plus grande que la température est moins élevée.

Si l'on s'en tient à la théorie classique de l'oxydation des métaux, la réaction progresse en dépit de la continuité de la pellicule grâce à la diffusion de l'oxygène jusqu'au métal. Deux expériences simples montrent que cette conception est insuffisante et qu'il faut admettre l'existence de deux courants de diffusion antagonistes se propageant à travers la pellicule : diffusion de l'oxygène vers le métal et diffusion des ions métalliques vers l'atmosphère. Cette conception est en accord avec ce que l'on sait des possibilités de migration des ions dans les réseaux d'oxydes métalliques.

Sur une nouvelle méthode d'étude aux rayons X des couches oxydées,
par M. Jacques BÉNARD.

La méthode d'examen des substances microcristallines au moyen des rayons X, qui consiste à n'utiliser que les raies de diffraction correspondant aux grands angles de réflexion offre deux avantages :

1° Elle permet de mesurer avec une très grande précision les paramètres cristallins par l'emploi d'un étalon ;

2° Elle rend possible l'examen de surfaces planes de petites dimensions par simple réflexion et sans qu'il soit nécessaire de faire aucun prélèvement.

Nous avons appliqué cette méthode à l'examen « in situ » de la pellicule d'oxydation superficielle du fer, grâce à une chambre de diffraction à pellicule tournante construite dans ce but. En utilisant un rayonnement peu pénétrant ($K\alpha$ du fer), la majeure partie du rayonnement diffracté provient d'une couche superficielle dont l'épaisseur est inférieure à 1/10 de mm ; on peut donc explorer la pellicule aux différentes profondeurs en alternant les examens et les polissages abrasifs.

L'examen de la pellicule d'oxydation à 900°, qui est constituée presque exclusivement par une couche de FeO , montre une variation régulière du paramètre de cet oxyde avec la profondeur. Celle-ci correspond, comme je l'ai établi il y a quelques années avec M. G. Chaudron, à l'existence d'une solution solide de fer dans FeO . D'après le sens de variation, on peut affirmer que la pellicule est d'autant plus riche en fer dissous qu'on se rapproche plus du métal de base. Cette observation tend à confirmer l'existence d'une diffusion du fer en phase homogène à travers la pellicule au cours de l'oxydation superficielle.

SÉANCE DU VENDREDI 11 JUIN 1943.

HOMMAGE A LAVOISIER.

Sous le haut patronage de M. le Ministre de l'Éducation Nationale.

En raison des circonstances, le Conseil de la Société chimique de France avait décidé de célébrer très simplement le bicentenaire de la naissance de Lavoisier.

Dans une séance en commun avec la Société française de physique, la Société de Chimie physique et la Société de Chimie biologique, sous la présidence de M. G. DUPONT, président de la Société Chimique de France, cinq aperçus, très brefs, ont été présentés sur les sujets suivants :

Lavoisier et la Chimie, par le Professeur Gabriel BERTRAND, Président de l'Académie des sciences.

Lavoisier et la Physique, par le Professeur B. DARMOIS, de la Faculté des sciences.

Lavoisier et la Physiologie, par le Professeur M. POLONOVSKI, Membre de l'Académie de médecine.

Lavoisier et l'Économie rurale, par le Professeur M. JAVILLIER, Membre de l'Académie des sciences.

Les continuateurs immédiats de Lavoisier : la Société d'Arcueil, par le Professeur P. JOLIBOIS, de l'École nationale supérieure des Mines.

Le buste de Lavoisier a été honoré au cours de cette réunion.

Nos sections de province s'étaient faites représenter pour la plupart à la cérémonie.

Indépendamment de cette commémoration par les Sociétés scientifiques, d'autres manifestations ont été prévues.

Le Gouvernement a tenu à rendre hommage à l'illustre savant et, sur notre demande, a autorisé l'émission d'un timbre à l'effigie de Lavoisier.

Une exposition se rapportant à la vie et à l'œuvre de Lavoisier sera ouverte au Palais de la Découverte.

Une autre exposition se tiendra vraisemblablement un peu plus tard au Musée des Arts décoratifs.

Le Conservatoire national des Arts et Métiers organise deux conférences publiques sur la vie et l'œuvre de Lavoisier.

L'Office central de l'imagerie éditera une série de cartes postales reproduisant des portraits de Lavoisier et diverses scènes de son existence.

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUIN 1943.

Présidence de M. G. DUPONT président.

Sont nommés membres de la Société :

MM. BÉGUÉ, BLETHON, WINTBRMITZ et ROCH.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. André GUERBET, ingénieur des Arts et Manufactures, licencié ès sciences, pharmacien, 99, boulevard Péreire, Paris (17^e), présenté par MM. FABRE et DELABY, SOCIÉTÉ DE RECHERCHES ET D'ENTREPRISES INDUSTRIELLES ET CHIMIQUES, 6, rue de La Rochefoucauld, Paris (9^e), présentée par MM. CHAUDRON et JOLIBOIS.

Le Président fait part du décès du Professeur Richard WILLSTÄTTER, Membre d'Honneur de notre Société, décès remontant au 3 août 1942 et dont la nouvelle vient seulement de nous parvenir. Né à Karlsruhe le 13 août 1872, il fut nommé en 1912 professeur et membre du Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, puis il exerça ses fonctions à Munich de 1915 à 1925; son œuvre considérable sur les quinones, les matières colorantes des fleurs, la chlorophylle, divers pigments d'origine végétale ou animale, etc., fut récompensée par le prix Nobel dès 1915. Nombreux furent ses élèves dispersés à travers le monde entier.

La Société a reçu la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, de M. René LOMBARD, ancien élève de l'École Normale supérieure, agrégé de l'Université, intitulée *Contribution à l'étude des acides résiniques*, Paris, 1943.

Sur quelques amino-nitro-alcools et polyaminoalcools, par H. CERF DE MAUNY.

Les nitroalcools sont obtenus par condensation d'aldéhyde et d'un carbure nitré aliphatique selon la méthode classique; ces corps sont condensés avec un méthylolamine; de l'eau s'élimine, et il y a formation d'un aminonitroalcool qui par réduction donne un polyaminoalcool. Le nitroalcool aliphatique mis en présence d'une amine aromatique substitue le radical aminé aromatique au radical aliphatique pour former un aminonitroalcool aromatique qui peut être réduit en polyaminoalcool aromatique.

A partir du triméthylolnitrométhane nous avons préparé le bisdiéthylamino-3 nitro-2 isobutanol-1, $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$, et le bis-diéthylamino-3 amino-2 isobutanol-1 par réduction du premier; le bis paratoluidino-3 nitro-2 isobutanol-1 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$; le bis-paratoluidino-3 amino-2 isobutanol-1; le bis-anilino-3 nitro-2 isobutanol-1; le bis-anilino-3 amino-2 isobutanol-1.

A partir du nitro-1 octanol-2 nous avons obtenu :

Le diéthylamino-1 nitro-2 nonanol-3 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$; l'anilino-1 nitro-2 nonanol-3; l'anilino-1 amino-2 nonanol-3 le paratoluidino-1 nitro-2 nonanol-3; le paratoluidino-1 amino-2 nonanol-3 ainsi que des dérivés de ces corps.

Ces condensations permettent de préparer facilement et avec de bons rendements des corps possédant une fonction alcool primaire, une fonction amine primaire et deux fonctions amines secondaires aromatiques ou tertiaires aliphatiques, ou des

corps ayant une fonction amine primaire, une fonction amine secondaire aromatique ou tertiaire aliphatique, et une fonction alcool secondaire.

*Sur le méthylisobutylcarbinol (méthyl-4 pentanol-2),
par LÉON PALFRAY et MICHEL BUCHOLZ.*

En partant soit de l'oxyde de mésityle, soit de la cétone saturée correspondante, divers auteurs ont déjà obtenu cet alcool par réduction chimique, soit par hydrogénéation catalytique (palladium, platine, nickel). Nous avons utilisé le nickel Raney et déterminé la vitesse en fonction de la température. L'hydrogénéation devient manifeste vers 75°. Elle est rapide à 120°. Durée : 2 heures.

Nous avons préparé un certain nombre de dérivés qui n'avaient pas été décrits jusqu'ici.

Formiate : $E_b_{100} = 129^\circ-131^\circ$, $d_4^{20} = 0,8764$, $n_D^{20} = 1,8975$; acétate : $E_b_{100} = 144^\circ-145^\circ$, $d_4^{20} = 0,8565$, $n_D^{20} = 1,4008$; propionate : $E_b_{100} = 161^\circ$, $d_4^{20} = 0,8555$, $n_D^{20} = 1,4059$; butyrate : $E_b_{100} = 181^\circ,5$, $d_4^{20} = 0,8539$, $n_D^{20} = 1,4108$; isobutyrate : $E_b_{100} = 170^\circ-171^\circ$, $d_4^{20} = 0,8478$, $n_D^{20} = 1,4075$; isovalérianate : $E_b_{100} = 188^\circ-189^\circ$, $d_4^{20} = 0,8471$, $n_D^{20} = 1,4105$; benzoate : $E_b_{100} = 132^\circ$, $d_4^{20} = 0,9705$, $n_D^{20} = 1,4885$; phényl-acétate : $E_b_{100} = 149^\circ-150^\circ$, $d_4^{20} = 0,9599$, $n_D^{20} = 1,4786$; cinnamate : $E_b_{100} = 168^\circ,5$, $d_4^{20} = 0,9785$, $n_D^{20} = 1,5286$; ester chlorhydrique : $E_b_{100} = 113^\circ-115^\circ$, $d_4^{20} = 0,8625$, $n_D^{20} = 1,4135$; ester bromhydrique : $E_b_{100} = 132^\circ-134^\circ$, $d_4^{20} = 1,1519$, $n_D^{20} = 1,4407$.

Le rendement en produit pur n'a été que de 30 0/0 pour le formiate; en revanche, pour tous les autres, il a oscillé entre 67 (propionate) et 93 (isovalérianate).

Nous nous proposons de faire quelques autres dérivés, en particulier des dérivés cristallisés caractéristiques.

*Hydrogénéation sélective de l'aldéhyde cinnamique par le nickel Raney,
par L. PALFRAY et BERNARD GAUTHIER.*

Suivant la température, on peut hydrogéner successivement la liaison éthénique et la liaison carbonyle de l'aldéhyde cinnamique. Toutefois, la sélectivité n'est que relative et on n'évite pas un certain chevauchement. A titre d'exemple, on pourra noter qu'à 15° alors que l'indice d'iode a baissé déjà de moitié, l'indice d'oximation n'a encore diminué que de 25 0/0 de sa valeur initiale. A 50°-60° l'indice d'iode ne représente plus que 2 0/0 de sa valeur initiale et l'aldéhyde saturé et l'alcool saturé sont en quantité à peu près égale. A 75°, il n'y a plus que de l'alcool saturé. Nous étudions le cas où les doubles liaisons ne seraient pas influencées par la conjugaison.

*Sur l'hydrogénéation sélective de l'eugénol et de l'isoeugénol,
par L. PALFRAY, S. SABETAY et BERNARD GAUTHIER.*

En présence de nickel Raney la sélectivité dépend essentiellement de la position relative de la liaison éthénique par rapport au noyau. Dès la température ordinaire, l'eugénol où la double liaison n'est pas conjuguée s'hydrogène beaucoup plus facilement que l'isoeugénol où elle est conjuguée par rapport au noyau. Ce fait est corroboré par des essais en cours sur d'autres paires analogues : estragol et iso-estragol (anéthol), safrol et isosafrol. A partir du déhydroeugénol obtenu en quantités importantes, il a été possible de compléter l'étude de dérivés déjà connus : acétate, benzoate, dinitro-3.5 benzoate et surtout d'en préparer un grand nombre de nouveaux; esters : formiate, propionate, isobutyrate, butyrate, valérianate, cinnamate, nitro-4 benzoate; éthers : phényluréthane, diphenyluréthane, etc.

*Structure et absorption des dérivés du triphénylméthane colorés en lumière visible;
par M^{me} P. RAMART-LUCAS.*

Malgré le nombre et l'importance des recherches effectuées depuis plus d'un demi-siècle par de grands chimistes afin d'établir les structures des dérivés du triphénylméthane (colorants, sels de triarylméthyle, radicaux libres...), et pour trouver, dans ces structures, quelque chose de commun qui justifie la propriété d'absorber dans le visible, leurs efforts n'ont pas abouti et ces structures sont loin d'être établies.

Cela tient surtout au fait que les schémas, utilisés pour représenter les corps organiques, indiquent seulement les positions respectives des noyaux atomiques dans l'édifice moléculaire, la nature des fonctions présentes et la façon dont elles sont assemblées sur le squelette carboné. Mais ces schémas sont impuissants à rendre compte, non seulement des changements que peuvent subir les « couleurs limites » des fonctions simples lorsqu'elles s'influencent mutuellement à l'intérieur d'une molécule, mais encore à suggérer les variations

d'absorption provoquées par des modifications dans les orbitales des électrons de valence des atomes.

Or, de telles modifications attribuables soit à la fermeture d'une chaîne, soit à un effet stérique, soit encore à des influences électrostatiques s'exerçant entre éléments présents sur une même molécule, ou sur des molécules voisines (solvants), sont parfois accompagnées d'un changement d'absorption considérable.

La connaissance des spectres d'absorption (U-V et vis.) des colorants hydroxylés du triphénylméthane, la découverte pour chacun de ces composés de l'existence de trois formes colorées en lumière visible (formes désignées par A, B, B'), conduit à modifier profondément les hypothèses imaginées jusqu'ici, concernant la structure des matières colorantes et des combinaisons halochromes dérivées du triphénylméthane.

Ces recherches permettent, en effet, de montrer qu'aucune de ces hypothèses ne peut être considérée comme générale et que la plupart d'entre elles sont à écarter définitivement. C'est ainsi, que toutes les conceptions de Baeyer, Hantzsch, Ostwald, Kehrman, Dillhey et Wizinger, et, de façon générale, toutes les théories qui attribuent le comportement spectral des colorants et des combinaisons halochromes à un état ionisé (ou polarisé) des molécules, ne peuvent être retenues.

Ceci étant établi, il reste à discuter les structures que l'on peut attribuer, d'après leurs spectres, aux formes A, B, B'. Il y a lieu d'insister sur le fait que chacune d'elles peut exister en milieu neutre. En présence d'acides, leur équilibre est le plus souvent déplacé en faveur de B', alors que, en milieu alcalin, c'est B qui est la forme stable.

En ce qui concerne les corps qui, d'après leurs spectres, ont la forme A, on peut, sans inconvénient, leur attribuer la structure quinoïde classique. La présence, dans leur molécule, d'un noyau quinoïde justifie leur couleur. Par contre, les formules organiciennes classiques ne peuvent rendre compte de la nature de l'isomérisie entre A, B, B'.

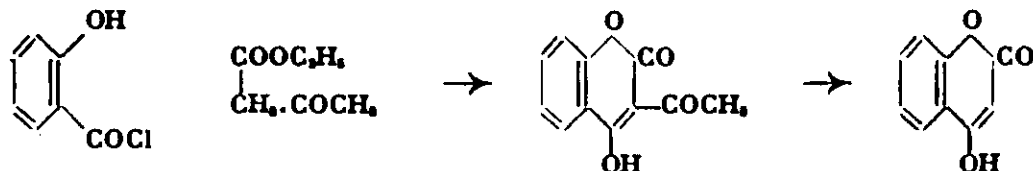
Les spectres de B' sont très voisins de ceux des combinaisons halochromes obtenues en dissolvant les triarylcannabinols, leurs dérivés hydroxylés (ou alcoylés) dans les acides concentrés. Les courbes d'absorption des composés B ont, dans le visible, la même allure que celles des dérivés B', mais elles sont situées plus près du rouge.

L'analyse spectrale de toutes ces combinaisons conduit à penser que la différence de couleur, entre les trois formes d'un même corps, provient de ce que la distribution angulaire, ou encore les distances respectives des électrons de valence du carbone central, ne sont pas les mêmes quand on passe d'un isomère à l'autre. La modification aisée des orbitales électroniques de ce carbone peut s'expliquer par l'influence (effet stérique, couplage) qu'exercent sur cet élément, les radicaux aromatiques auxquels il se trouve lié.

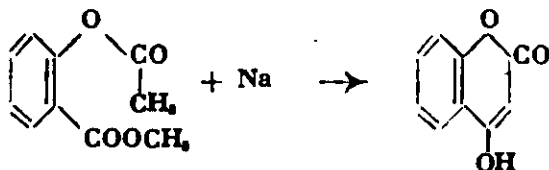
Nouvelle méthode générale de synthèse des hydroxy-4 coumarines substituées en 3,
par M^{lle} Geneviève URBAIN et C. MENTZER.

Les hydroxy-4 coumarines étaient accessibles jusqu'ici par deux méthodes :

1° La méthode d'Anschutz, consistant à traiter le chlorure de l'acide salicylique par l'ester acétylacétique;

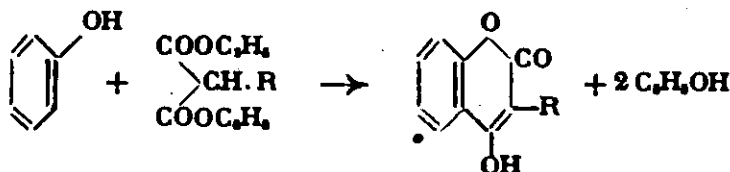


2° La méthode de Pauly et Lockemann, selon laquelle l'acétylsalicylate de méthyle est cyclisé au moyen de sodium à 180°.



Cette dernière méthode vient d'être généralisée par C. MENTZER et P. MEUNIER (*Bull. soc. chim.*, sous presse), à toute une série de dérivés de l'hydroxy-4 coumarine substitués en 3.

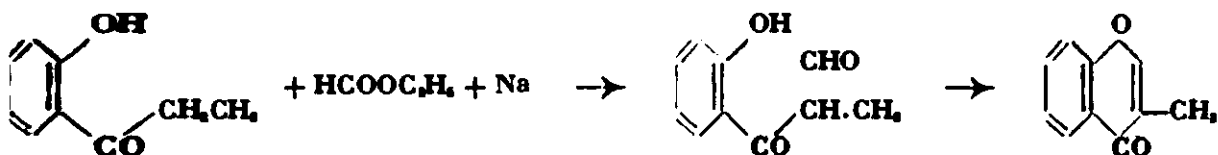
Les auteurs viennent de trouver que de tels dérivés, qui constituent par ailleurs un groupe de corps biochimiquement intéressants dont fait partie l'antivitamine K naturelle, peuvent être préparés beaucoup plus simplement en condensant le phénol avec un ester malonique à une température supérieure à 200°.



Cette réaction n'a pas encore été réussie jusqu'ici avec le malonate d'éthyle ordinaire (non substitué), par contre le méthylmalonate et encore mieux le propyl- et le phénylmalonate d'éthyle réagissent bien en donnant respectivement la méthyl-3 hydroxy-4 coumarine (F. 230°) la *n*-propyl-4 hydroxy-4 coumarine (F. 189°) et la phényl-3 hydroxy-4 coumarine (F. 240°).

*Sur une méthode générale de synthèse des chromones substituées en 3,
par C. MENTZER et P. MEUNIER.*

Description d'une méthode permettant de préparer la méthyl-3 chromone, substance jusqu'ici inconnue, par action du formiate d'éthyle sur l'o-oxypropiophiénone, en présence de sodium métallique.



Le nouveau dérivé (F. 68°), se comporte, au point de vue physiologique comme une vitamine K très active.

Le même procédé nous a permis de synthétiser la diméthyl-3.6 chromone, déjà obtenue par AUWERS (Ann., 1920, 421, 1-118), au moyen d'une méthode différente, et l'éthyl-8 méthyl-6 chromone. Ces deux dernières substances n'ont qu'une faible activité vitaminique K.

*Un appareil permettant la distillation dite moléculaire au laboratoire,
par Y. RAOUL et P. MEUNIER.*

Après un rappel des caractères principaux de ce genre de distillation :

1° Très faible distance entre paroi chauffée et condenseur;

2° Très basse pression, il est indiqué pourquoi les appareils antérieurs surtout industriels ne conviennent pas pour les essais au laboratoire.

L'appareil proposé, de type discontinu permet la distillation ou la sublimation de substances de toutes consistances. Il comporte deux appareils suivant la quantité de produit à mettre en œuvre et le fractionnement que l'on désire obtenir. Enfin, il est décrit quelques exemples de concentration de substances très fragiles comme les vitamines A et E.

RAPPORT

SUR L'ACTIVITÉ DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
DURANT L'ANNÉE 1942.

Malgré des difficultés sans cesse croissantes, notre *Bulletin* a pu continuer à paraître bimestriellement. Les quelques irrégularités dans la date de parution qui se sont produites ont été seulement la conséquence d'un manque d'approvisionnement temporaire en papier; elles n'ont toutefois présenté que le caractère d'un retard et n'ont jamais eu l'apparence d'une interruption de notre publication.

Grâce aux mesures prises en cours d'année — augmentation de la justification du texte, emploi de caractères plus petits, publication de la documentation sur trois colonnes — il a été possible d'accueillir dans notre périodique la quasi totalité des mémoires adressés pour impression sans pour cela avoir eu à recourir à de trop importantes réductions de textes. La Rédaction tient d'ailleurs à rendre hommage aux auteurs qui ont parfaitement compris les raisons impérieuses des sacrifices qui leur ont été demandés et qu'ils ont toujours acceptés avec une parfaite bonne grâce.

Le nombre des *Mémoires* reçus et publiés est supérieur de près de 50 0/0 à celui de l'an dernier, mettant en évidence une nette reprise de l'activité de nos laboratoires et de leur adaptation aux difficiles conditions de travail actuelles. La *Documentation* reste limitée principalement aux périodiques français et allemands qui seuls, nous parviennent régulièrement. Nous avons profité de cette pénurie de documentation d'actualité pour combler en partie, dans la limite du nombre de pages qui nous est attribué, le retard sur certains périodiques des années antérieures que nous avons pu faire analyser occasionnellement. De ce fait, l'importance du *Bulletin Documentation* est restée égale à celle du *Bulletin* de l'an dernier.

Bulletin Mémoires.

	Pages	Titres
Mémoires.....	700	122
Conférences exposées	87	4
Bibliographie	8	12
Rapports annuels	8	3
Notices nécrologiques	5	1
Procès-verbaux	132	
Tables mémoires.....	18	
	958	

Bulletin Documentation.

	Pages	Extraits
Chimie physique.....	120	1.200
— minérale	26	264
— organique	229	1.437
— biologique	71	909
— analytique.....	32	366
Appareils.....	4	46
Bibliographie	2	22
	484	4.244

Ainsi, en dépit des circonstances, notre *Bulletin* conserve une place honorable dans la Presse Périodique Scientifique et continue à rendre quelques services aux chercheurs français. Nous devons le maintien de cette activité aux Chefs de Rubriques et aux Extracteurs dont le travail est actuellement une œuvre de dévouement à notre Société. Je suis très heureux de les en remercier ainsi que M. le Professeur Fromageot et nos rédacteurs d'analyses qui, en zone N. O., contribuent pour une grande part à soutenir l'intérêt de notre périodique.

Le Bédacteur en Chef,
G. CHAMPETIER.

Société Chimique de France. — Section de Clermont-Ferrand.

SÉANCE DU 3 AVRIL 1943.

Présidence de P. M. CORDIER, président.

Etudes sur l'absorption des hexènes par l'acide sulfurique.

MM. KIRRMANN et SAITO ont étudié l'action à froid sur différents hexènes de l'acide sulfurique aux concentrations inférieures à celle qui provoque la polymérisation. Ils ont vérifié la formation de sulfates acides d'hexyles et d'alcools hexyliques. Dans le cas du diméthyl-2.3-butène-1, il y a en plus isomérisation en tétraméthyléthylène, même à 0° avec un acide à 50 0/0.

Avec plusieurs hexènes, la dissolution prend un aspect inattendu; il se forme un système à trois phases liquides. La plus légère contient l'hydrocarbure, la couche intermédiaire est très complexe (peu de carbure, alcool, sulfate acide, acide sulfurique, eau). La plus lourde contient uniquement de l'acide sulfurique et de l'eau.

Les auteurs ont étudié plus spécialement la vitesse de dissolution. Elle est souvent grossièrement constante. Quand la concentration de l'acide diminue, son action se ralentit fortement, et l'on peut définir un seuil pour la dissolution des carbures sous l'influence d'une forte agitation mécanique. Voici les valeurs de ce seuil à 0°: hexène-1, 75 0/0; hexène-2, 73 0/0, cyclohexène, 67 0/0; méthyl-2-pentène-2, 52 0/0; tétraméthyléthylène, 48 0/0; diméthyl-2.3-butène-1, 46 0/0.

Sur la prétendue « épicyanhydrine ».

M. R. RAMBAUD en son nom et en celui de R. BOUDET communique :

PASZCHKE (*J. Pr.* (2) 1870, 1, 197), puis HARTENSTEIN (*Ibid.* (2), 1873, 7, 297) décrivent, sous le nom d'épicyanhydrine la substance cristallisée qui se forme avec un très faible rendement (6 0/0) par action de CNK sur l'époxy-chloro-propane. Ils lui attribuent un point de fusion de 162° et, à l'acide résultant de son hydrolyse, un point de fusion égal à 225°.

L'action, à 0°, de la soude en solution aqueuse sur le nitrile: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ conduit, avec un rendement meilleur (31 0/0) à l'obtention de cristaux azotés identiques à ceux de Paszchke et Hartenstein, hydrolysables comme eux en un acide auquel les titrages assignent un poids moléculaire de l'ordre de 102.

Les points de fusion véritables de ces deux substances sont en réalité de 168° et 236°. Leurs formules globales correspondent effectivement à $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}-\text{CN}$ et $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}-\text{COOH}$, mais ni l'une ni l'autre ne doivent être développées :



(R: -CN ou -COOH)



Trois produits nouveaux, préparés à partir des deux précédentes :

L'amide (R: -CONH₂) F = 288°. N 0/0 13,7 calc. 13,8.

Le méthylester (R -COOCH₃) F = 123°-124°. Ind. sapon. 116,6 ealc. 116.

L'éthylester (R -COOC₂H₅) F = 110°-111°. Ind. sapon. 128 ealc. 130.

ne peuvent, pas davantage, être considérés comme des oxydes d'éthylène substitués.

Pour ces cinq substances en effet :

1° La résistance aux agents d'hydrolyse n'est pas compatible avec l'existence, dans la formule, d'un cycle alpha-époxyde.

2° Les points d'ébullition, lorsque les cristaux sont susceptibles de bouillir avant décomposition, sont :

Pour le nitrile : 215°-216° sous 15 mm.

Pour le méthylester : 173°-174° sous 12,5 mm.

Pour l'éthylester : 183°,5 sous 13 mm.

Trop élevés pour des produits en C₄.

3° Les poids moléculaires, déterminés par cryoscopie dans l'acide acétique (esters) ou le camphre (nitrile, acide) plaident en faveur de dimères du type (C₄H₆OR)₂.

Les esters n'absorbent pas le brome (pas de liaison éthylénique). L'acide se montre extrêmement résistant aux agents d'oxydation (pas de fonction alcool, aldéhyde ou cétone); il est réductible par HI en tube scellé à l'état d'acide butyrique.

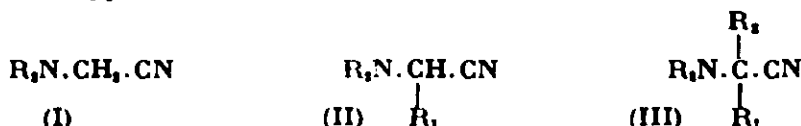
Le plus plausible paraît, dans ces conditions, de considérer la prétendue « épicy-

anhydride, et les diverses substances de sa famille, comme des dioxanes substitués du type :



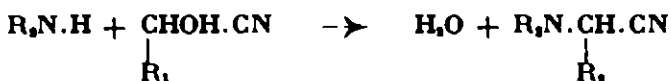
Synthèse d' α -amino-nitriles; amides et anilides correspondantes;
par D. GAUTHIER et A. BARRIÈRE.

Les α -aminonitriles dont nous avons cherché à réaliser la synthèse afin de pouvoir étudier ultérieurement leurs propriétés pharmacodynamiques, présentent tous la fonction amine sous sa forme tertiaire. Ils correspondent donc à l'un ou l'autre des trois types suivants :



En fait, nous nous sommes bornés à obtenir ceux pour lesquels R_1N - figure les radicaux $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ - ou $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ - de la diéthylamine ou de la pipéridine.

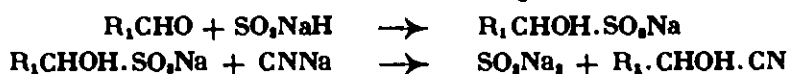
De tels composés s'obtiennent par la condensation d'une amine secondaire avec une cyanhydrique (extension de la méthode de Tiemann) :



Mais point n'est besoin pour cela que cette cyanhydrique soit préalablement préparée et isolée; il suffit de se placer dans des conditions où elle peut se trouver en voie de formation.

C'est ainsi que nous avons pu obtenir les amino-nitriles des types I et II en utilisant le procédé indiqué par Klages et Margolinsky (1) qui consiste à traiter un mélange d'aldéhyde et de bisulfite Na par un cyanure alcalin, puis à ajouter l'amine.

La cyanhydrique résulte ainsi de deux réactions consécutives.

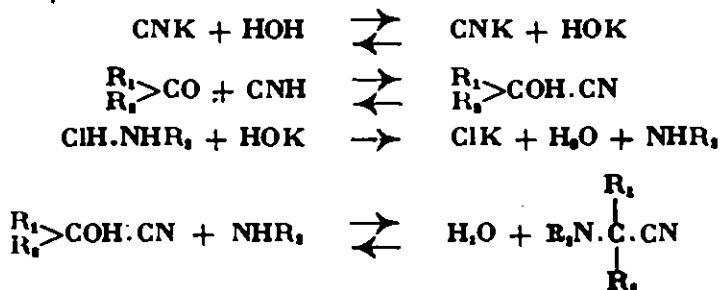


Ce procédé nous a fourni d'excellents rendements, atteignant en certains cas jusqu'à 95 0/0.

Par contre, il ne nous a pas permis d'obtenir, en partant des cétones, les amino-nitriles disubstitués du type III. Toutefois, nous avons réussi à préparer ces derniers par un autre procédé qui consiste à généraliser celui qu'ont employé ZELINSKY et STADNIXOFF (2) pour obtenir les amino-nitriles à fonction amine primaire, tel $\text{R}.\text{CH} < \text{CN}$

NH_2 , en traitant une solution aqueuse ou alcoolique diluée d'aldéhyde, par des quantités équimoléculaires de cyanure K et de chlorure Am. Partant d'une aldéhyde, ou d'une cétone (car le procédé devient ici très général) nous avons substitué à ClNH_2 le chlorhydrate de l'amine.

La cyanhydrique se forme ici par suite d'une hydrolyse du cyanure, laquelle se poursuit et devient complète par suite de la réaction de Kost sur le chlorhydrate d'amine :



Les rendements sont aussi bons que ceux du procédé précédent.

Amino nitriles obtenus. — Diéthylamino éthane nitrile ($\text{Eb}_{1,2}$: 67°). Pipéridyl-aminoéthane nitrile ($\text{Eb}_{1,2}$: 99°). Diéthylaminopropane nitrile ($\text{Eb}_{1,2}$: 68°). Pipéridylaminopropane nitrile ($\text{Eb}_{1,2}$: 108°). Pipéridylaminopentane nitrile ($\text{Eb}_{1,2}$: 107°).

1) MLAGES et MARGOLINSKY, *D. ch. G.*, 1903, 36, 4188.

2) ZELINSKY et STADNIXOFF, *D. Ch. G.*, 1906, 99, 1723.

Pipérydylaminooctane nitrile ($E_{b,11}$: 160°). Diéthylamino-2-méthyl-2-propane nitrile ($E_{b,11}$: 79°). Pipérydylamino-2-méthyl-2-propane nitrile (F : 44°, 5). Diéthylamino-2-méthyle-2-butane nitrile. Pipéridylamino-2-butane nitrile.

Leurs chlorhydrates, perchlorates, oxalates sont bien cristallisés et solubles dans l'eau.

Amides. — Des divers procédés classiques pour la transformation du groupement nitrile en groupement amide, celui qui nous a fourni ici les meilleurs résultats est le traitement par SO_3H concentré.

La durée de contact et la température augmentent un peu à mesure que la molécule se complique; mais les rendements restent toujours très bons (70 à 89 0/0).

Chlorhydrates, perchlorates cristallisent également très bien et sont solubles dans l'eau.

Anilides. — En appliquant aux amino-esters $R_1N \cdot CH_2COOC_2H_5$, que l'on peut obtenir par alcoolyse de l'amino-nitrile, la réaction que Bodnoux a fait connaître et qui permet de transformer un ester en anilide par l'action d'un amino-magnésien $ArNHMgBr$, nous avons réussi à préparer un certain nombre d'amino-anilides



qui forment des perchlorates bien cristallisés et solubles dans l'eau.

Nous en poursuivons l'étude.

Action de la résorcine: sur l'acide malique et les acides maléique et fumarique; sur l'acide citrique et l'acide aconitique.

M. P. CORDIER en son nom et en celui de M. R. PESKEPIA communique :

G. DENIGES a montré après MœHLER l'utilisation pratique de la résorcine pour l'identification de l'acide tartrique et examiné le comportement de ce réactif avec certains acides alcools et en particulier avec l'acide malique, dans des conditions particulières.

Nous avons repris au point de vue analytique l'étude de l'action de la résorcine sur certains diacides alcools et examiné à nouveau le cas de l'acide malique.

Nous avons précisé les faits suivants :

L'acide malique réagit avec la résorcine en présence d'acide sulfurique concentré vers 120-130° en donnant deux catégories de composés :

a) Un composé très fluorescent en milieu alcalin qui est l'ombelliférone dont l'intensité de fluorescence bien connue est d'une extrême sensibilité; cette réaction signalée pour la première fois par von PECHMANN (*Ber.* 1884, 17, 929) peut être expliquée par la condensation de l'acide formylacétique $O = CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, issu de la dégradation de l'acide malique au contact de l'acide sulfurique, avec une molécule de résorcine.

b) Un composé coloré en rouge en milieu alcalin et donnant une fluorescence plus faible verte dont la proportion augmente lorsqu'on fait réagir l'acide malique sur deux molécules de résorcine; la coloration de ce composé disparaît en milieu acide pour réapparaître en milieu alcalin.

L'isolement de ce dernier corps, son étude, nous permettent de conclure qu'il est analogue à la maléine-fluorescéine, corps signalé par LUNGE et BURCKHARDT (*Ber.* 1884, 17, 1598) et obtenu par eux par condensation de l'anhydride maléique avec la résorcine.

Nous avons obtenu le même composé en condensant l'acide maléique et l'acide fumarique avec deux molécules de résorcine en présence d'acide sulfurique concentré.

Cette réaction peut être utilisée pour l'identification des acides maléique et fumarique, étant donné sa simplicité et sa très grande sensibilité.

La condensation de l'acide malique avec la résorcine donne surtout l'ombelliférone, la maléine-fluorescéine se forme cependant en quantités plus importantes lorsqu'on opère en présence d'un très grand excès de résorcine et avec de très faibles quantités d'acide sulfurique.

Cette réaction peut également servir pour l'identification de l'acide malique.

L'acide citrique, traité dans les mêmes conditions donne avec une quantité équimoléculaire de résorcine la β -méthyl-ombelliférone d'une belle fluorescence bleue en milieu alcalin rappelant celle obtenue à partir de l'acide malique.

Cette réaction étudiée par WITTENBERG (*Journ. Prakt. Chem.*, 1881, 17, 125) et également par von PECHMANN (*Ber.*, 1884, 17, 931) s'explique par la dégradation

Cette réaction étudiée par WITTENBERG (*Journ. Prakt. Chem.*, 1881, 17, 125) préalable de l'acide citrique en acide acétone-dicarbonique qui se condense avec la résorcine.

En présence d'un excès de résorcine (deux molécules) on obtient le même corps

fluorescent en milieu alcalin et une coloration rouge plus faible que dans le cas de l'acide malique et due probablement à la formation d'un composé du type citraco-fluorescéine pouvant être formé à partir de l'acide itaconique ou citraconique provenant de la dégradation de l'acide citrique.

Nous avons constaté que l'acide aconitique, acide éthylénique dérivant de l'acide citrique, chauffé avec la résorcine en milieu sulfurique, donne un composé très coloré en rouge en milieu alcalin et de fluorescence verte, la coloration disparaît en milieu acide et réapparaît en milieu alcalin; ce corps se rapproche du type des phtaléines, comme la maléine-fluorescéine, et présente des analogies avec la citraco-fluorescéine obtenue par J. HEWITT (*Chem. Soc.*, 1891, 59, 301) à partir de l'anhydride citraconique et de la résorcine.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

SEANCE DU 12 AVRIL 1943.

Il est procédé au renouvellement du bureau de la Section qui sera composé comme suit pour 1943-1944 :

Président : E. RAYMOND;
Vice-Président : J. BOCHE;
Trésorier : M. ARNOUX;
Secrétaire : E. CALVET;
Secrétaire adjoint : P. BAUDART.

Sur la présence de substances antioxygènes dans les tissus animaux;
par M. P. DUBOULOZ et M^{lle} M.-F. HEDDE.

Les recherches poursuivies en Amérique par BRADWAY, OLCOTT, MATTILL HILDITCH ont montré l'existence de substances antioxygènes vis-à-vis de l'autoxydation des graisses dans certaines formations végétales : graines oléagineuses, feuilles vertes, mais non dans les tissus animaux. Nous avons pu montrer (1) cependant que ces derniers en contiennent en utilisant comme test l'autoxydation de la vitamine A, déjà étudiée par CHEVALLIER, MATHERON et ROUX (2). La vitamine suffisamment pure subit à l'air une autoxydation immédiate que l'on peut suivre au micromanomètre. Or il est possible de tirer des huiles de thon des fractions retardant cette oxydation. La nature de ces antioxygènes paraît très variable avec l'échantillon d'huile considéré.

Étendant ces recherches aux animaux supérieurs, nous avons constaté que l'extrait méthylque de tous les tissus desséchés contenait de telles substances (sauf peut-être le tissu adipeux).

Pour rendre ces recherches quantitatives, nous avons été conduit à définir l'unité d'activité antioxygène vis-à-vis de la vitamine A comme étant la quantité de produit qui, ajoutée à 1 mg de vitamine A pure, diluée avec de l'huile de vaseline jusqu'à poids total de 10 mg, et étendue à l'air sur papier filtre, permet une fixation de 50 mm³ d'oxygène, à 25° en une heure.

On trouve ainsi que la teneur des différents tissus du Chien est de l'ordre de quelques dizaines d'unités par g. Plusieurs substances paraissent participer à cette activité, dont probablement le tocophérol, très actif. Mais il n'est pas le seul en cause. Dans le foie, nous avons pu caractériser une substance par son absorption à 2750 Å dans l'ultra-violet, et sa solubilité dans l'alcool éthylique à 85°. Dans le rein existe une substance active sans spectre défini; dans les hématies une substance entièrement détruite par saponification, ce qui suggère une parenté avec les lécithines, dont on a déjà montré le pouvoir antioxygène (3).

Sur la constitution de l'amidon;
par MM. C. DUMAZERT, H. LEUR et R. MICHEL.

Les auteurs ont étudié l'action de l'iode, d'une part, et celle du brome, d'autre part, en milieu alcalin sur l'amidon et le glycogène et concluent que ces réactifs réalisent à la fois l'oxydation et l'hydrolyse de la molécule glucidique. L'action

(1) DUBOULOZ et HEDDE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1942, 84, 1137. — (2) CHEVALLIER, MATHERON et ROUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, 28, 1001. — (3) HOLMES, CORBET et HARTZLER, *Ind. Eng. Chem.*, 1938, 28, 133.

est peu marquée avec l'hypodolite de sodium; par contre, l'amidon est profondément attaqué par l'hypodromite de sodium qui conduit essentiellement à la formation d'acide maltobionique et d'acide maltosidogluconique, ce dernier ayant été isolé puis caractérisé par son pouvoir rotatoire ($+130^\circ$), par son analyse élémentaire, sa résistance à l'action de l'amylase, par l'analyse de ses sels de calcium, de baryum et d'ammonium ainsi que par l'identification et le dosage de ses produits d'hydrolyse: deux molécules de glucose pour une molécule d'acide gluconique.

Par ailleurs, l'étude de l'action de la soude sur l'amidon a montré que ce réactif « désagrége » l'amidon sans donner naissance à des produits réducteurs et qu'elle a pour effet de consolider certaines liaisons osidiques intramoléculaires: en effet, les amidons solubilisés par un traitement alcalin ne sont pas dégradés par le glycérol à 200°C . alors que l'amidon naturel est transformé dans les mêmes conditions en polyhexosanes simples. Il a été observé qu'après traitement par la soude l'amidon est attaqué beaucoup moins profondément par l'alcool acide bouillant que le produit naturel et que la vitesse initiale de l'amylolyse est réduite environ de moitié après l'action de la soude sur l'amidon. Des recherches de même nature ont porté sur le glycogène. Il n'a été observé aucune différence de comportement entre le glycogène naturel et celui traité par la soude vis-à-vis des mêmes agents de dégradation. Dans toutes ces réactions le comportement du glycogène est analogue à celui des amidons solubilisés par la soude. Il semble donc que le glycogène possède une stabilité égale à ces derniers corps. Dans le cas de l'amidon on peut penser que la soude réalise la transformation de certains cycles instables (glucofuranose) en cycles stables (glucopyranose). Les résultats relatifs à l'action de la soude sur le glycogène conduisent à admettre que ce polyholoside serait constitué uniquement par des molécules de glucopyranose, ce qui représenterait une différence essentielle entre la structure de l'amidon naturel et celle du glycogène.

Equilibres de membrane : sang/humeurs dérivées « in vitro » et « in vivo »;
par Y. DERRIEN et A.-G. OURGAUD.

La diffusion des constituants plasmatiques à travers les membranes vasculaires aboutit à l'établissement entre le sang et les humeurs dérivées physiologiques (liquide céphalorachidien, humeur aqueuse) d'équilibres auxquels la relation de DONNAN n'est pas applicable [Y. DERRIEN (1), Y. DERRIEN et P. FRIZET (2)]. La présente note a pour objet de rapporter les résultats d'expériences de dialyse « in vitro » qui confirment ce fait.

La dialyse du sérum contre un petit volume d'humeur aqueuse ou de liquide céphalorachidien provenant d'un même animal pose des problèmes techniques qui ont été résolus comme suit: afin d'éviter l'absorption de l'eau de l'humeur considérée par le jeu de la pression osmotique des protéines sériques (effet STARLING), le sérum est inclus sans air dans un sac de collodion bouché. Ce dernier est introduit dans un tube en verre Pyrex de diamètre intérieur légèrement supérieur et contenant un volume de l'échantillon humoral tel que le niveau de ce liquide atteigne celui du sérum dans le sac dialyseur. L'équilibre de membrane est atteint en 75 heures à 0°C . Il ressort de déterminations microanalytiques pratiquées sur l'un et l'autre milieu que les valeurs des rapports de répartition entre ceux-ci de l'anion Cl^- , du cation Na^+ , de l'urée et du glucose (3) qui, « in vivo », étaient respectivement de l'ordre de 1,16, 1,03, 0,80 et 0,55 sont voisines de 1,04, 0,96, 1,00 et 1,00 après équilibration « in vitro ». Or, ces dernières valeurs ne sont autres que celles théoriquement

Sur le partage de l'oxyde d'éthyle entre l'acide sulfurique et le tétrachloréthylène;
par A. TIAN.

L'acide sulfurique et l'éther ont une affinité révélée par un certain nombre de propriétés telles que la très faible pression de vapeur des mélanges éthérosulfuriques riches en acide, et le dégagement de chaleur considérable qui accompagne la formation de ces mélanges. Il était intéressant de montrer l'existence d'une réaction chimique entre l'éther (E) et l'acide (A) en étudiant le partage de E entre A et un solvant (S) non miscible à A.

Trois hypothèses peuvent être faites:

1° Il y a simplement dissolution de E dans A et dans S. Dans ce cas, si E garde

(1) Y. DERRIEN, Sur la nature du liquide céphalorachidien, *Bull. Soc. Chim., Biol.*, 1937, 19, 649-663 et Les équilibres hémorachidiens, Thèse méd., Montpellier, 1936, Bosc et Riou, édit., Lyon, 1 vol., 275 p. — (2) Y. DERRIEN et P. FRIZET, Répartition hémohydrique de quelques constituants diffusibles et nature de l'humeur aqueuse, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1938, 20, 1238-1255 et P. FRIZET, Sur la nature de l'humeur aqueuse, Thèse Pharm. Marseille, 1942, M. Declume, édit., Lons-le-Saunier, 1 vol. 99 p. — (3) Les concentrations étant rapportées à 100 g d'eau des liquides biologiques considérés.

le même poids moléculaire dans les deux liquides, ce qui est probable l'éther n'étant pas polymérisable, on a une valeur constante pour le rapport $\lambda = \alpha/\delta$, α et δ étant les concentrations de E dans A et dans S;

2° Il y a combinaison et celle-ci est complète. Alors δ reste nulle tant que E n'est pas ajouté en excès sur la quantité nécessaire à la saturation de A, ce qui se traduit pour λ par une valeur infinie. Puis si l'on ajoute au système de plus en plus de E, celui-ci se partage entre la combinaison EA et S et, à partir du moment où A a disparu, λ reste fixe à condition de prendre pour α la concentration de E réellement libre;

3° Il y a combinaison, mais EA est dissociable. Dans cette hypothèse, lorsqu'il y a très peu de E, et par suite un grand excès de A, la réversibilité se manifeste à peine et tout se passe comme précédemment, λ ayant d'abord une valeur très élevée. Ensuite, si l'on verse de plus en plus de E dans le système, λ diminue, vite au début, plus lentement ensuite, pour tendre vers la valeur du coefficient de partage de E entre EA et S.

L'étude du coefficient λ renseigne donc sur l'existence et la nature d'une réaction chimique. Pour réaliser les expériences nécessaires il fallait mesurer les concentrations α et δ lorsque l'une au moins de celles-ci varie dans d'assez larges limites. Dans chaque expérience les deux phases liquides doivent avoir pris, après agitation, leur état d'équilibre. On a utilisé pour les mesures des concentrations une propriété physique des solutions. La densité a été d'abord choisie; l'éther étant léger et l'acide lourd, si l'on prend pour S un liquide ayant aussi une forte densité, on peut espérer avoir une bonne précision. Le tétrachloréthylène (non miscible à A) a été utilisé pour cette raison. Il y a d'ailleurs intérêt à ce que A et S aient des densités voisines, parce que s'il y a passage éventuel, à la faveur de E, d'un peu de A dans S et de S dans A (ce qui se produit appréciablement pour des solutions riches en E) il n'en résulte aucune erreur sensible dans les mesures de α et de δ . On a donc tracé à l'avance les courbes donnant les densités en fonction des concentrations, ce qui permet de déduire ensuite celles-ci. L'acide sulfurique était de l'acide pur à 93,90/0; le tétrachloréthylène, de densité 1,650 à 0°, avait un indice n_D de 1,5116 à 16° et distillait à 121°; l'éther, séché sur du sodium, était rectifié. La précision des mesures était satisfaisante pour des concentrations élevées, mais elle diminuait avec la richesse du liquide, l'erreur absolue restant voisine de 1 à 2 g par litre. Les nombres obtenus sont les suivants (α et δ en g par l):

α	δ	λ
502	106	4,7
498	100	5
489	82	15,3
463	14	83
426	5	85

En utilisant des courbes de référence donnant les concentrations α et δ non plus en fonction des densités, mais des indices de réfraction, on put aller un peu plus loin dans la dilution des solutions, et obtenir, en équilibre, des solutions sulfuriques contenant 200 g par l au contact de solutions chloréthyléniques renfermant moins de 0,5 g par l, ce qui conduit à des λ dépassant 400. Il est difficile d'aller plus loin car si α reste bien mesurable, l'évaluation de δ devient illusoire.

Il ressort de ces résultats: 1° Que λ est variable: donc la première hypothèse est à rejeter; 2° que λ ne conserve pas de valeur infinie jusqu'à une limite bien déterminée de α : la deuxième hypothèse est donc aussi inacceptable; 3° que les valeurs de λ sont au contraire en accord avec la troisième hypothèse.

Ainsi cette étude permet d'établir sans doute possible l'existence d'une combinaison réversible, réalisée immédiatement à froid, de l'oxyde d'éthyle et de l'acide sulfurique.

En outre on peut déduire des faits remarquables qui se manifestent dans le partage de l'éther entre cet acide et un solvant inerte, une méthode de dosage de l'oxyde d'éthyle dans une solution dont le solvant n'est pas miscible à SO_3H_2 , lorsque la mesure de d ou de n_D ne donnerait aucune indication utilisable (soit parce qu'elle serait trop diluée, soit parce qu'elle renfermerait un autre corps dissous). En effet, puisqu'avec peu d'éther on a un λ extrêmement élevé, on peut épuiser la solution (préalablement étendue, si c'est nécessaire) par peu d'acide sulfurique ajouté par petites portions, chaque fois en agitant et en décantant. On a ainsi, rassemblé dans un petit volume, tout l'éther en solution sulfurique d'où, par la mesure d'une constante physique, on déduira la quantité cherchée. Ce moyen de dosage peut d'ailleurs être étendu à l'analyse d'une solution d'éther dans un liquide miscible à l'acide sulfurique, tel que l'eau; il suffit d'épuiser la solution aqueuse avec un solvant organique, non miscible à l'eau et à l'acide, et on est ramené au cas précédent.

Des recherches sur ces problèmes sont en cours d'exécution.

M. E. Raymond communique ce qui suit sur la préparation des esters du glycol et des acides gras supérieurs :

On prépare ordinairement ces esters par réaction des acides gras supérieurs sur le glycol obtenu par saponification de la chlorhydrine du glycol ou du dichloréthane. Il serait évidemment plus logique de les obtenir à partir du dichloréthane et des sels de soude des acides gras supérieurs.

Cette dernière méthode de préparation a été étudiée dans un autoclave chauffé électriquement, mais sans agitation, qu'il était possible de refroidir très rapidement au-dessus de 100° dans un violent jet d'air. La vitesse de cette réaction est très faible en dessous de 140° , mais à la température de 180° les sels de soude secs (savon sec) réagissent aisément sur un excès de dichloréthane en fournissant le diester du glycol. Il ne se forme simultanément que des traces de chlorure de vinyle.

La même réaction se produit également, et même plus rapidement, en présence d'eau, toutefois le diester s'hydrolyse alors partiellement en monoester. La vitesse d'hydrolyse est rapide tant qu'il existe dans le mélange du savon qui émulsionne toute la masse, mais elle devient très lente quand la disparition du savon entraîne la séparation en deux phases eau salée d'une part et huile-dichloréthane d'autre part.

On peut séparer le mélange d'esters ainsi formé et le chauffer quelque temps, ce qui donne alors le diester du glycol, mais il est également possible, au cours de l'opération en autoclave, de neutraliser, dès son apparition, l'intégralité de l'acide gras libéré : le produit obtenu est alors très riche en monoester du glycol.

Etude calorimétrique de la gélatinisation des nitro-celluloses par les esters acétiques;
par Édouard CALVET.

Nous avons fait avec les esters acétiques une étude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses analogue à celle que nous avons déjà réalisée avec l'acétone (1) ou le nitrate de méthyle (2) comme gélatinisant.

Nous avons opéré avec des trinitroramies à 14,0 0/0 d'azote et des dinitroramies à 11,5 0/0 d'azote. Ces substances étaient placées dans le microcalorimètre de A. TIAN à faible distance du gélatinisant de façon à produire une absorption très lente de la vapeur. La mesure des effets thermiques enregistrée donne ainsi directement la chaleur de fixation du gélatinisant *liquide* sur la nitrocellulose.

Lorsque l'absorption est devenue trop lente on a prodédé à des additions directes de liquide par petites portions, et on a enregistré chaque fois les effets thermiques jusqu'à ce que la masse soit devenue parfaitement homogène.

Les courbes donnant les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de n molécules d'esters acétiques sur le chaînon C_n de nitrocellulose ressemblent beaucoup à celles que nous avons déjà obtenues avec le nitrate de méthyle comme gélatinisant.

Cas des dinitrocelluloses. — Avec les dinitrocelluloses on observe un *maximum* très accusé avec l'acétate de méthyle (pour $n = 8,5$ et $Q = 8.170$ cal. g) et l'acétate d'éthyle (pour $n = 6,0$ et $Q = 6.100$ cal. g). Il n'apparaît plus sensiblement pour les acétates de propyle et de butyle.

Cas des trinitrocelluloses. — L'acétate de méthyle ne dissout pas les nitrocelluloses à 14 0/0 d'azote. La courbe $Q = f(n)$ se distingue nettement des autres par l'absence de maximum.

Avec l'acétate d'éthyle qui dissout les trinitrocelluloses on observe un maximum peu accusé (pour $n = 6,0$ et $Q = 3.670$ cal. g).

Les pentes des courbes à l'origine mesurent l'affinité du gélatinisant pour les nitrocelluloses. Cette affinité diminue quand la longueur de la chaîne carbonée de l'ester acétique augmente. Les courbes $Q = f(n)$ présentent toutes un *brusque changement de pente* pour n voisin de 2, ce qui paraît indiquer l'existence d'un complexe de composition : 2 mol. ester acétique par chaînon C_n de nitrocellulose.

Les courbes s'écartent d'autant plus vite des tangentes à l'origine que la molécule de gélatinisant est plus grosse.

Les *chaleurs de dissolution totale* sont du même ordre de grandeur (environ $+ 3.000$ cal. g) sauf pour l'acétate de méthyle et les trinitrocelluloses qui y sont insolubles (la chaleur d'immersion est alors de 7.075 cal. g).

Les résultats obtenus au cours des études antérieures sur les spectres de rayons X des phases fibreuses nitrocelluloses-esters acétiques (3) permettent d'interpréter les particularités des courbes $Q = f(n)$ et notamment l'anomalie présentée par l'acétate de méthyle en ce qui concerne l'insolubilité des trinitrocelluloses. Cette insolubilité résulte du fait que le réseau de la trinitrocellulose est suffisamment

(1) Édouard CALVET, C. R., 1941, 812, 542; 1942, 213, 126; 1942, 814, 767; 1942, 814, 716; Ann. Fac. Sciences de Marseille, série II, fasc. 1, 1941, t. 15 et série II, fasc. 1, 1942, t. 16. — (2) Jeanne COUTELLE et Édouard CALVET, C. R., 1942, 816, 138. — (3) Thérèse PETITPAS, Thèse Paris, 1943. — (4) Édouard CALVET, J. Chim. Phys., 1938, 35, 69-79 et J. Chim. Phys., 1938, 35, 286-298.

relâché par rapport à celui de la dinitrocellulose pour que les molécules d'acétate de méthyle (qui sont les plus petites de toutes celles des esters acétiques) y pénètrent jusqu'à $n = 2$ sans produire de modification de la structure; au delà de $n = 2$, l'affinité du gélifiant pour la nitrocellulose est pratiquement nulle ce qui, d'après la conception que nous avons déjà exposée (4) entraîne l'insolubilité.

Nouvelle méthode de purification de l'iodure d'éthyle et des iodures d'alcoyle,
par E. GAND.

I. — Les principales impuretés contenues dans C_2H_5I sont l'iode et l'eau. A cause de la présence de celle-ci, l'ester contient des traces d'acide iodhydrique et d'alcool. La purification se fait généralement par agitation avec une solution aqueuse alcaline, lavages à l'eau, séchage et distillation.

Cette méthode est très insuffisante :

1° L'élimination de l'iode n'est pas certaine. Le traitement par la poudre d'argent préconisé par divers auteurs n'assure pas non plus une élimination totale;

2° Le séchage par Cl_2Ca laisse 1/3000 d'eau environ, en volume;

3° La dessiccation par P_2O_5 est très lente en raison de la formation d'un gel volumineux. Pendant ce temps une grande quantité d'iode est libérée, ce qui rend inutile le lavage alcalin préalable. De plus, P_2O_5 réagit sur l'ester en donnant un acide volatil et du métaphosphate d'éthyle. L'usage de P_2O_5 est donc particulièrement fâcheux, puisqu'il donne un ester plus impur que l'ester initial et qui reste impur après distillation.

II. — Pour réaliser une autre méthode plus efficace, l'auteur a étudié : la distillation de l'iodure d'éthyle iodé, la distillation de l'iodure d'éthyle humide, l'action du cuivre sur la vapeur d'iode et sur l'acide iodhydrique gazeux et l'action de divers déshydratants, notamment du calcium.

Cette étude a donné les résultats suivants :

1° On peut obtenir de l'iodure d'éthyle exempt d'iode par distillation fractionnée soignée, parce que la courbe de distillation de l'iodure d'éthyle iodé n'a ni maximum ni minimum;

2° L'eau s'élimine au début de la distillation. En partant d'un ester commercial qui titre 1/5000 à 1/8000 d'eau, le début du distillat titre 1/2000 tandis que le cœur ne titre plus que 1/15000 à 1/20000;

3° A la température d'ébullition du C_2H_5I , le cuivre métallique fixe totalement l'iode et l'acide iodhydrique;

4° Le calcium déshydrate énergiquement l'iodure d'éthyle sans l'attaquer, tout en fixant l'acide iodhydrique et l'iode qui viendraient à se former.

D'où la méthode suivante, qui donne entière satisfaction : l'ester à purifier est fractionné avec traitement de la vapeur par Cu. Le premier tiers du distillat est rejeté. Le reste est à nouveau traité de la même façon et le cœur du distillat est recueilli sur le calcium et, conservé à l'abri de la lumière. Au moment de l'emploi, il est à nouveau fractionné avec traitement de la vapeur par le cuivre et le cœur du distillat est aussitôt utilisé.

III. — Le contrôle de la pureté de l'ester a été fait par mesure de la conductivité de sa solution aqueuse. Cette solution possède une conductivité propre initiale (en sus de celle de l'eau et indépendante de celle que procure l'hydrolyse) comprise entre $0,09$ et $0,16 \times 10$, lorsque l'ester est pur, et supérieure à ces valeurs lorsqu'il est impur.

Le fait qu'il n'est pas possible de réduire ou d'annuler cette conductivité initiale (qui ne peut être attribuée à des impuretés ou à une cause accidentelle) vient à l'appui de l'hypothèse, formulée précédemment par l'auteur, d'une légère ionisation de l'iodure d'éthyle en solution en ions $C_2H_5^+$ et I^- .

SÉANCE DU 8 MAI 1943

Graines et huiles de Tournesol de Provence,
par L. MARGAILLAN.

Les teneurs en huile des graines de tournesol récoltées en Provence en 1941 et 1942 varient de 26 à 32 0/0, leurs indices d'iode variant de 110 à 128. Ces huiles semblent plus riches en glycérides saturés que les huiles de Russie ou de Hongrie ce qui est d'accord avec ce que l'on sait pour d'autres espèces oléagineuses, mais méritait d'être signalé. Les teneurs en linoléine sont du même ordre de grandeur.

L'indice d'iode des huiles soufflées,
par M. CARRIÈRE.

Il ressort d'une étude sur l'indice d'iode d'une huile soufflée, que cet indice varie avec la durée de réaction, l'excédent d'halogène, et la nature de la solution d'halogène employée.

Les essais ont été effectués sur une huile de lin soufflée pendant 24 heures à 125° dont les caractères étaient : densité à 20° = 1,009. Indice de réfraction à 20° = 1,4908. Acidité : 1.74. L'action de bromure d'iode au sein de l'acide acétique (méthode de Hanus) a été déterminée en utilisant toujours 10 cm³ de la solution de Hanus 0,2 N et en faisant varier le temps de la réaction de 15 minutes à 8 heures aucun palier n'était atteint au bout de huit heures. L'indice variait de 98,5 à 114,8.

On a opéré de la même façon avec d'autres huiles soufflées (arachide, ricin, colza). La variation de l'indice d'iode avec le temps de contact est générale et se produit même avec les huiles peu soufflées.

Nous avons également essayé sur l'huile de lin soufflée 24 heures l'action du chlorure d'iode au sein de l'acide acétique (méthode de Wijs).

L'indice d'iode pour les durées de contact de la réaction variant de 15 minutes à 6 heures variait de 106,2 à 118.

Les mêmes variations se sont produites sur le réactif de Rosenmund (brome dans la pyridine et acide sulfurique au sein de l'acide acétique), et pour les mêmes durées de contact l'indice d'iode variait de 99 à 109.

D'après ces résultats, il semble que les indices d'iode obtenus pour une même durée de contact, diffèrent avec les méthodes employées.

Pour préciser cette dernière remarque, nous avons opéré avec une huile de lin soufflée, 4 heures à 150° dont les caractères étaient : indice de réfraction 1.4852, indice de saponification 201.5, acides oxydés 12,4 0/0. Deux séries d'essais ont été déterminées pour des durées de contact de 2 heures et de 6 heures; les poids de prise d'essais étant constants et égaux à 0,0905 g d'huile soufflée, on a obtenu les chiffres suivants :

Durée de contact	2 heures	6 heures
Wijs.....	151	158,5
Hanus	146,8	153
Rosemund	139	143,2

Nous avons également montré que l'acide d'iode variait avec un excédent d'halogène.

L'ensemble de ces résultats montre que les données concernant les indices d'iode d'une huile soufflée sont dépourvus de toute valeur dès que l'on indique pas la solution d'halogène employée et les conditions de la réaction.

Sur l'existence d'un complexe humo-calcaire dans les sols d'alluvion calcaires et son influence sur le dosage du calcaire actif,

par R. CÉRIGNELLI et E. GAND.

I. On assimile le calcaire actif du sol à celui qui est facilement attaquable. Une méthode récemment préconisée, consiste à le doser par action limitée de l'oxalate d'ammoniaque (Drouineau).

Nous avons appliqué cette méthode à certaines terres de Camargue particulièrement riches en calcaire fin et où celui-ci joue un rôle relativement prépondérant en raison de la faible proportion d'argile^{vraie}.

Des essais effectués par DROUINEAU sur diverses terres, il résulterait que la présence des matières organiques n'altère pas beaucoup le dosage, 5 0/0 au maximum. Or, pour les sols de Camargue, nous avons au contraire constaté une différence énorme entre les dosages effectués sur les sols entiers et sur les mêmes sols privés de leurs matières organiques. Dans ce deuxième cas, la quantité de calcaire actif étant 1,5 et même 2 fois plus grande.

Nous concluons à l'existence dans ces sols d'alluvions récentes d'un complexe humo-calcaire abondant dont le calcaire n'est pas mobilisable par un réactif faible tant que les matières organiques ne sont pas détruites.

DROUINEAU ayant observé une nette correspondance entre la concentration du calcaire actif et le pouvoir chlorosant, il faudrait conclure que celui-ci est dû au calcaire non incorporé dans une combinaison humique.

II. On assimile volontiers le calcaire actif au calcaire fin et très fin. Or, nous n'avons relevé aucune relation régulière entre les concentrations du calcaire actif (dosé sur la terre entière ou sur la terre privée de matières organiques) et les concentrations du calcaire inférieur à 2 μ et à 20 μ .

Par contre, nous avons noté un parallélisme évident entre les concentrations

du calcaire actif dosé sur la terre entière et le calcaire total. Ce fait prouve qu'il n'y a pas identité entre le calcaire très fin et le calcaire actif, et que les diverses portions du calcaire contiennent toutes une fraction facilement mobilisable, non combinée à l'humus.

Ce fait est corroboré par le dosage sur la terre dépourvue de matières organiques où le parallélisme précédent est beaucoup moins net. La proportion de calcaire inclus dans le complexe humo-calcaire serait donc variable selon les diverses fractions.

III. Toutefois, il faut remarquer que les terres ci-dessus sont pratiquement dépourvues de calcaire supérieur à 0,2 mm (de 1 à 20 0/00 seulement). Pour une autre terre, de même origine, mais qui contient un tiers de calcaire supérieur à 0,2 mm, la corrélation ci-dessus n'existe plus. Cette corrélation se rétablit sensiblement pour cette terre, quoique moins nettement que pour les autres, si l'on considère le calcaire inférieur à 0,2 mm seulement. On peut donc estimer que le calcaire supérieur à 0,2 mm n'intervient ni dans le calcaire actif, ni dans le complexe humo-calcaire d'une façon appréciable.

Faculté des Sciences de Marseille,
Laboratoire d'Agronomie.

Sur la solubilité du gaz carbonique dans les solutions contenant du sulfate de lithium
par L. LAGAROTE.

Pour démontrer l'existence du bicarbonate de lithium, corps qui n'a pu être encore isolé, j'ai étudié la solubilité du carbonate de lithium en fonction de la pression de gaz carbonique supportée par la solution. La concentration saline étant assez importante, j'ai dû tenir compte de l'effet de relargage du carbonate de lithium sur le corps qui se dissout, ici le gaz carbonique. Comme on ne pouvait évidemment pas déterminer le coefficient de relargage A pour les solutions de carbonate de lithium (justement à cause de la formation de CO_2LiH), j'ai utilisé des solutions de sulfate de lithium. On peut supposer en effet que A est le même pour le sulfate et le carbonate de lithium, puisque les nombres déjà obtenus pour d'autres gaz tel que l'hydrogène sont voisins dans le cas du sulfate et du carbonate de sodium (GORDON, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1895, 18, 14).

J'ai utilisé pour ces mesures la burette de Bunte. J'introduisais dans la burette sous la pression atmosphérique un volume V_0 de gaz carbonique saturé de vapeur d'eau; la pression partielle P_0 du gaz carbonique était alors égale à la pression atmosphérique H_0 , diminuée de la tension de la vapeur d'eau à la température de l'expérience 17° . On introduisait ensuite un volume v de solution de sulfate de lithium de titre connu, et on agitait jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de volume. Après avoir laissé reprendre la température initiale, on lisait le volume V sous la pression P . Ramenant le volume V_0 sous P_0 , au volume V' , qu'il occuperait sous la pression P , on déterminait le coefficient de solubilité S du gaz carbonique dans la solution considérée :

$$S_x = \frac{V' - V}{v}$$

Cette valeur était obtenue soit par pression ascendante, soit par pression décroissante. Les nombres obtenus par les deux méthodes étaient pratiquement identiques. Comme vérification on a mesuré le coefficient de solubilité du gaz carbonique dans l'eau pure à 17° , il concordait à 1 0/0 près avec la valeur admise.

De nombreuses mesures de relargage ont été faites avec différents corps. Elles vérifient bien la loi de Setschenow :

$$\log \frac{C_s}{C_0} = kc$$

où k est une constante, c la concentration du sel, C_0 la concentration du corps qui se dissout dans le solvant pur, C_s celle du corps qui se dissout dans le solvant en présence de sel.

Les résultats obtenus avec CO_2 et SO_2Li , sont résumés dans le tableau suivant, où k représente les valeurs de la constante de Setschenow pour les résultats bruts de nos expériences, et k' celles obtenues en prenant les valeurs du coefficient de solubilité S sur la courbe que l'on a tracée :

Molécules de SO_2Li , par litre de solution	$S = C_0$	$\frac{C_s}{C_0} = A$	$\log \frac{C_s}{C_0}$	k	k'
0 (eau pure)	$C_0 = 1,02$	—	—	—	—
0,164	0,896	0,879	1,9440	0,341	0,317
0,390	0,774	0,757	1,8791	0,310	0,310
0,580	0,675	0,662	1,8209	0,309	0,309
1,055	0,484	0,474	1,6758	0,308	0,310
1,820	0,272	0,2725	1,4846	0,811	0,311
2,85	0,200	0,196	1,2928	0,310	0,310

Si nous négligeons la première valeur de la constante de Setschenow, toujours plus élevée pour les solutions diluées, k et k' peuvent être considérés comme constants et identiques.

Le gaz carbonique se dissout environ 5 fois moins dans la solution saturée de SO_2Li , que dans l'eau pure; l'effet de sel est donc très important.

Sur la formation d'acide oxalique à partir d'acides aminés,
par M. MOURGUE et M^{lle} M. ROGER.

La désamination du glyocolle fournit de l'acide glycollique lequel, par oxydation permanganique en milieu légèrement alcalin, est transformé en acide oxalique. Il est donc facile de déterminer ce dernier par la méthode de Kramer et Tisdall. Le rendement est constant (90 0/0) ce qui permet le dosage précis de l'acide oxalique formé. Par exemple, pour une quantité de glyocolle égale à 1,30 mg on trouve des valeurs oscillant entre 1,27 mg et 1,33 mg.

Les autres acides aminés, traités suivant les mêmes conditions, donnent naissance à de l'acide oxalique, ce qui empêche le dosage du glyocolle dans les hydrolysats protéiques. Le rendement en acide oxalique est variable suivant l'acide aminé considéré: la valine, le tryptophane, l'acide aspartique donnent naissance, par molécule, à plus d'une molécule d'acide oxalique; ceci implique que la réaction est complexe dans ce cas.

L'expérimentation physiologique réalisée sur le Rat nous a montré que l'injection de glyocolle ou d'acide aspartique ne modifie pas l'oxalurie contrairement à ce qui a lieu avec l'acide glycollique lequel provoque une hyperoxalurie. Ceci laisse supposer que l'organisme du Rat dégrade rapidement les chaînes carbonées des acides aminés suivant les processus normaux non oxalogènes, à moins qu'il ne possède une aptitude particulière à détruire l'acide oxalique.

Sur le dosage de la phénylalanine dans les protéines,
par Jean BOCKE, Raymond MICHEL et Marthe MOUTTE.

La méthode de dosage de la phénylalanine décrite par Kapeller-Adler et modifiée par Block ne nous a pas donné de résultats satisfaisants lors de son application aux hydrolysats protéiques et, par ailleurs, les valeurs qu'elle permet d'obtenir sont très différentes selon le mode d'obtention de ceux-ci (hydrolyse acide ou alcaline). Nous avons cherché à améliorer cette méthode tout en conservant son principe, à savoir: le dosage colorimétrique de la nitrophénylhydroxylamine (p avec traces d'o) dérivant de la phénylalanine (coloration violette).

Le mode opératoire adopté est le suivant: une prise d'essai contenant de 1 à 4 mg de phénylalanine en milieu légèrement acide est évaporée avec précaution au bain-marie, puis séchée sur P_2O_5 . On nitre ensuite par le mélange sulfonitrique glacé, le récipient dans lequel on opère étant maintenu dans un bain de glace fondante. On porte 20 minutes au bain-marie bouillant, on laisse refroidir à t. ordinaire et on transvase dans un ballon de 25 cm³. On refroidit à la glace et ajoute 0,5 cm³ d'une solution à 1 0/0 d'acide ascorbique glacée, puis, par petites portions de l'ammoniaque à 20 0/0 glacé, jusqu'au volume total de 25 cm³. On porte 10 minutes à 37°, puis 20 minutes à t. ordinaire. Il se développe alors progressivement une coloration violette dont on mesure l'intensité au photomètre de Pulfrich (filtre S 53).

Cette méthode permet de doser 1 à 4 mg de phénylalanine avec une précision de $\pm 2,5$ 0/0. Appliquée aux produits d'hydrolyse acide ou alcaline de protéine elle donne des résultats constants, dont voici quelques exemples (phénylalanine 0/0 de protéine).

1. Caséine	6 01	5. Fibrome	2,34	6. Cheval	8,13	7. Globine	
Lactalbumine	4,99	Kératine		Cheval	7,94	musculaire	
Ovalbumine	6,38	(chevaux)	1.65	Chien	8,55	Chien	6,51
Sérumalbumine	6,12	Kératine		Homme	8,68	8. Hémocyanine	
2. Edestine	6,14	(chien)	3 66	Homme	8,35	Crabe	10,70
Thyroglobuline	6,68	Osséine	1 88	Homme	8,49	Escargot	8,12
3. Thymohistone	2,61	6. Globines		Lapin	9,60	Limule	6,84
4. Gliadine	6,80	sanguines		Mouton	8,49	Poulpe	9,00
Zéine	7,44	Bœuf	7,56	Porc	8,55	Seiche	9,16
5. Elastine	traces	Cheval	7,44	Porc	8,39	Seiche	8,88

Certains de ces résultats sont notablement plus élevés que ceux obtenus antérieurement par d'autres méthodes. Ils font ressortir dans leur ensemble la pauvreté des protéines de soutien (scléroprotéines) et de la thymohistone en phénylalanine et, par ailleurs, la diversité de composition des pigments respiratoires hémoglobiniques et des hémocyanines (crustacés, mollusques, limule) chromoprotéides dont l'un de nous a démontré que leur teneur en d'autres acides aminés présente des caractères propres au pigment de chaque espèce.

Phosphomonoestérases et pyrophosphatases alcalines,
par Jean ROCHE, NGUYEN, van THOAI et Jacqueline DURAND.

Les caractères permettant de différencier les phosphomonoestérases et les pyrophosphatases de pH optimum alcalin sont imprécis, en sorte que l'on n'est pas en mesure d'attribuer avec certitude l'hydrolyse enzymatique de monoesters phosphoriques et celle des pyrophosphates à deux enzymes différents. Nous nous sommes proposés d'apporter une contribution à l'étude de ce problème par des recherches ayant pour objet de définir l'action de divers ions métalliques sur l'hydrolyse enzymatique du β -glycérophosphate et du pyrophosphate de sodium par les phosphatases alcalines des divers organes animaux (foie, rein, intestin).

La dialyse des préparations enzymatiques extraites de ceux-ci contre des solutions tampon renfermant des formateurs de complexe, tels que le diéthylthiocarbamate ou l' α,α' -dipyridyl, nous a permis, d'une part, de comparer la stabilité de leur combinaison naturelle avec des métaux, et d'autre part, leur aptitude à la réactivation par des ions métalliques. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Les caractères de la pyrophosphatase sont toujours beaucoup moins profondément modifiés que ceux de la phosphomonoestérase par dialyse. Si l'on consacre l'activité des préparations dialysées pendant une même période contre de l'eau (témoin) et contre des solutions de formateurs de complexes, on observe toujours qu'elle augmente beaucoup plus fortement en ce qui concerne la phosphomonoestérase que la pyrophosphatase. Par ailleurs, l'addition d'ions métalliques divers ne produit pas les mêmes effets sur les deux actions enzymatiques après dialyse contre les formateurs de complexe et élimination de ceux-ci.

La phosphomonoestérase est alors réactivée (jusqu'à 500 0/0) par les ions Mg^{++} Mn^{++} ou Ca^{++} , la pyrophosphatase ne l'étant qu'à un degré beaucoup moindre (100-150 0/0). De plus Fe^{++} et Zn^{++} inhibent le second enzyme alors qu'ils activent le premier lorsque la dialyse des préparations a été longue.

En résumé, les différences dans le comportement des pyrophosphatases et des phosphomonoestérases alcalines des organes animaux permettent de considérer ces enzymes comme distincts. Elles indiquent probablement que les groupements actifs de leurs apoenzymes possèdent une affinité vis-à-vis des divers ions métalliques actifs et que leur pouvoir pyrophosphatasique ou phosphomonoestérasique est lié à un ensemble de métaux distincts fixé à des apoenzymes identiques ou très voisins.

Dosage du soufre organique par voie humide,
par L. VIONOLI et Jean SICÉ.

Les méthodes usuelles de dosage du soufre juxta ou intra-nucléaire, en chimie organique cyclique, ne nous ayant pas donné entière satisfaction, nous avons pensé à adapter la méthode de KAHANE à cette opération (1).

La minéralisation de la substance est effectuée dans un matras de Kjeldahl surmonté d'un réfrigérant en W. On y combine l'action d'un mélange nitro-perchlorique avec celle de l'acide iodique; les vapeurs se condensant dans le barboteur où l'on place au préalable une petite quantité d'une solution d'acide iodique destinée à absorber les produits sulfureux volatils.

Le résidu de destruction réduit par une solution hydro-alcoolique de phénylhydrazine, puis neutralisé par de la soude est traité, après acidification, soit par du chlorure de baryum, soit par la benzidine. On pèse dans le premier cas le sulfate de baryum après calcination; dans la seconde éventualité, doser par titrimétrie l'acide sulfurique après hydrolyse du sulfate de benzidine.

Cette méthode nous a donné des résultats extrêmement intéressants lors du dosage du soufre dans les sulfamidés : 1162 G, Dagénan, alupyrine; rubiazol.

Enhardis, nous avons tenté la même opération sur des matières colorantes : azolques et thiazines.

Le rubiazol, déjà cité, le rouge congo, le bleu et le rouge de Trypan ainsi que l'afridol violet.

Sur la base et le chlorhydrate du bleu de méthylène, après purifications préalables.

En prenant certaines précautions lors du chauffage, puis lors de la précipitation du sulfate de baryum, il est possible d'avoir une précision de l'ordre du millième.

(N.p-benzène sulfamide)-arylaldimines phénols.

Nous avons préparé les deux séries d'imines du *p*-amino benzène sulfamide avec trois aldéhydes phénols aromatiques : vanilline, pipéronal et aldéhyde anislique.

Les meilleurs rendements ont été obtenus en milieu alcoolique fort. La réaction se produit à froid mais est rapidement arrêtée par l'insolubilité du phényl-sulfamide. Après quelques minutes d'ébullition, la combinaison est complète.

(1) E. KAHANE et M^{me} M. KAHANE, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 280.

On obtient ainsi de fins cristaux à point de fusion bien défini, puis se décomposant presque tout de suite. La vanillidène-imine est colorée en jaune.

Ces corps sont à peu près insolubles dans les solvants usuels; seule l'acétone les dissout.

Ces imines donnent des sels bien caractérisés avec l'acide picrique et avec l'acide acétique, en milieu rigoureusement anhydre, ces derniers se présentent sous forme de cristaux verts, à point de fusion défini; leur analyse correspond à une combinaison équimoléculaire d'acide et d'imine. Une fois formés, ils ne s'hydrolysent que lentement, sauf en milieu alcalin où leur décomposition est rapide.

Elles donnent des dérivés sulfonés extrêmement solubles dans l'eau. Elles fixent deux molécules de brome par bromuration en milieu acétique glacial.

La présence d'un hydrogène phénolique libre confère à la vanillidène-imine le pouvoir de donner des phénolates alcalins solubles et par copulation avec le diazotique du phényl-sulfamide de donner un azoïque stable.

Les imines substituées ne présentent pas la même activité chimique, d'où leur moindre intérêt.

Ces corps ne se polymérisent pas; la mesure de leurs poids moléculaires donnant un chiffre identique à la théorie.

Fait curieux, les dérivés bromés présentent une belle fluorescence jaune d'or, en lumière de Wood, alors qu'aucun autre de leurs dérivés ne présente le même phénomène.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SEANCE DU 10 AVRIL 1943.

Présidence de M. BENEZECH, Président.

M. GUITER est élu à l'unanimité secrétaire en remplacement de M. PARRON, démissionnaire.

Sur quelques réactions d'énolisation en série aliphatique; par M. MOUSSERON.

Nous avons préparé quelques esters d'énols selon la technique de MANNICA et HANCU (1); on chauffe 50 heures, au réfrigérant à reflux, une molécule de cétone avec trois molécules d'anhydride, en présence d'acétate de sodium. Un chauffage en tube scellé, s'il offre une économie de temps, n'améliore pas le rendement.

Nous avons étudié l'acétate, le propionate et le butyrate de la méthyl-3-cyclohexane active; un essai de préparation du *formiate* selon la méthode de BRHAL (2) a échoué. Nous avons aussi préparé l'acétate de la β -décalone de la β -tétralone et de la cyclohexénone.

Dans ces deux derniers cas, au lieu de séparer la cétone non combinée de l'ester, nous avons fait un dosage d'ester; la *tétralone* fournit un rendement de 24 0/0, alors que la *cyclohexénone* préparée selon COURROT et PIERRON (3) est estérifiée à 28-29 0/0.

Dans les autres cas, nous avons séparé par fractionnement la cétone de l'ester après traitement au bisulfite (4), voici les constantes obtenues.

Esters	Acétate de la méthyl-3 cyclohexanone	Propionate de la méthyl-3 cyclohexanone	Butyrate de la méthyl-3 cyclohexanone	Acétate de la β -décalone
Ébullition	190°	205°	217°	110 sous 15 mm
d_{20}^{20}	0,953	0,948	0,944	1,016
n_D^{20}	1,44927	1,4502	1,4455	1,48251
$[\alpha]_{D_{20}}$	+ 60°,20	+ 58°	+ 49°,48	
$[\alpha]_{D_{25}}$	+ 53°,03	+ 48°,45	+ 45°,28	
Rendement....	50-60 0/0	20-30 0/0	20-30 0/0	50-60 0/0

Nous avons comparé le pouvoir rotatoire à celui de l'ester de l'alcool correspondant; ainsi pour l'acétate du méthyl-3-cyclohexanol on a : $[\alpha]_{D_{20}} = -7°,29$, $[\alpha]_{D_{25}} = -6°,69$.

Le pouvoir rotatoire moléculaire tend vers une limite, en accord avec les travaux de FRANKLAND (5) sur les séries homologues.

	$\lambda = 0,564$	$\lambda = 0,579$
Acétate	92°,7	81°,75
Propionate.....	89°,04	81°,39
Butyrate.....	89°,96	82°,41

Interprétation des résultats.

Conformément à la théorie des tensions, le cycle pentagonal est sans tension, alors que le cycle hexagonal en possède une; mais la création d'une double liaison si elle augmente la tension dans le premier cas, la diminue dans le second. L'énolisation doit donc être plus facile dans un cycle en C⁵ que dans un cycle en C₆; et si une chaîne hexagonale possède déjà une double liaison dans le noyau, la formation d'énol est plus difficile.

C'est ce que l'expérience a vérifié. MANNICH (6) estérifie la cyclopentanone à 11 0/0 et la cyclohexanone à 48 0/0; GRIGNARD et BLANCHON (7) obtiennent, avec les magnésiens 32 0/0 pour la première, 50 0/0 pour la seconde et 20 0/0 pour la carvone. L'énol de l'isophorone, trop instable, n'a pu être isolé par DELARUE (8); la cyclopentanone et la carvone n'ont pas d'énol en équilibre, alors que la cyclohexanone en contient 8,3 0/0. La réaction d'alcoylation de HALLER (9) fournit une réaction secondaire de condensation: 20 0/0 avec la cyclohexanone, 70 0/0 avec la cyclopentanone. Alors que l' α -chloro cyclohexanone existe sous une forme énolique (10) l' α -chlorocyclopentanone n'existe que sous forme cétonique (11). Enfin DIECKMANN (12) a reconnu que l'ester cyclopentanone carbonique existe sous forme cétonique (95,5 0/0) alors que l'ester cyclohexanone carbonique se rencontre surtout sous forme énolique (76 0/0).

Quant aux résultats trouvés, ils sont en bon accord avec la théorie; le bon rendement obtenu avec la β -décalone indique que la double liaison tend à créer une molécule parfaitement plane. De plus faible énolisation de la β -tétralone indique la formule I, alors qu'un meilleur rendement correspondrait au type II.

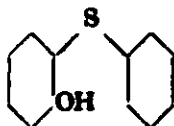


Ce résultat est comparable à celui trouvé pour les dérivés de l'hydrindène et du tétrahydronaphtalène (MILLS et NIXON, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2500).

(1) MANNICH-HANCER, *Berichte*, 1908, 41, 564. — (2) BEHAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1900, 28, 751. — (3) COURTOT et PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 288. — (4) La cétonne récupérée ayant la même activité optique, il n'y a eu aucune racémisation. — (5) FRANKLAND, *Trans. Chem. Soc.*, 1912, 101, 654. — (6) MANNICH et HANCER, *Ber.*, 1908, 41, 564. — (7) GRIGNARD et BLANCHON, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 23. — (8) DELARUE, *Thèse Sciences*, Lyon, 1930. — (9) HALLER, *C. R.*, 1904, 188, 1139; 1905, 149, 127. — (10) GODCHOT-BEDOS, *R.*, 1925, 180, 295. — (11) GODCHOT et HOUSSEYRON, *C. R.*, 1935, 200, 2189. — (12) DIECKMANN, *Ber.*, 1922, 55, 2473.

Quelques composés de la série alicyclique contenant du soufre; par M. MOUSSERON et M^{lle} G. MARRET.

I. — Thio-hydroxy-cyclanes.



Les thio-hydroxy-cyclanes sont obtenus par action d'un thiol sodé sur les chloro-cyclanols ou sur les époxycyclanes.

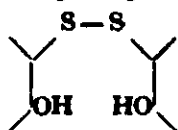
a) Par action du cyclohexane-thiol ou du cyclopentane-thiol sodés sur le chloro-2-cyclohexanol ou le chloro-2-cyclopentanol nous obtenons les corps suivants:

	$E_{b_{25}}$	d_{20}	n_D^{25}
Cyclohexyl-thio-hydroxy-2-cyclohexane.....	170°	1,051	1,52310
Cyclohexyl-thio-hydroxy-2-cyclopentane.....	165°	1,067	1,5250
Cyclopentyl-thio-hydroxy-2-cyclopentane.....	157°	1,069	1,5240

b) Par action du cyclohexyl mercaptan sodé sur l'époxycyclohexane nous avons obtenu le cyclohexyl-thio-hydroxy-2-cyclohexane, dont les constantes sont les suivantes:

$E_{b_{25}} = 170^\circ$; $d_{20} = 1,045$; $n_D^{25} = 1,52020$.

Ce dernier corps peut être un mélange de deux stéréoisomères suivant l'ouverture du pont époxydique.

II. — *Bis-cyclanyl-disulfures.*

Il a été montré que par action du monosulfure de sodium sur les chlorocyclohexanols, on obtient les *bis-cyclanyl-monosulfures* (1). Par action du disulfure de sodium, nous avons isolé les disulfures suivants :

Bis-hydroxy-2-cyclohexyl-disulfure : Il est obtenu par action du disulfure de sodium sur le chloro-2-cyclohexanol. C'est un produit cristallisant dans le benzène : $F = 156^\circ$ (instantané). Il se décompose par chauffage progressif vers 150° . Il peut se former dans cette réaction une petite quantité de *bis-hydroxy-2-cyclohexyl-sulfure* : $F = 71^\circ$.

Bis-hydroxy-2-cyclopentyl-sulfure : Par action du disulfure de sodium sur le chloro-2-cyclopentanol. Ce corps cristallise lentement : $F = 70^\circ-71^\circ$.

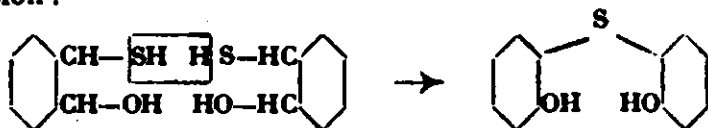
Bis-hydroxy-2-hydrindyl-disulfure : Par action du disulfure de sodium sur le bromo-2-hydrindol ; la masse visqueuse n'a pas encore pu être cristallisée.

La réduction des disulfures par l'étain en milieu chlorhydrique s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et formation du dérivé monosulfuré correspondant. Le dégagement d'hydrogène sulfuré correspond à une molécule pour une molécule de disulfure.

Cette réaction peut s'expliquer :

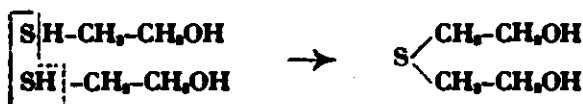
1° Par l'existence d'une liaison semi-polaire entre deux atomes de soufre, dont un seul se détacherait pour donner une molécule d'hydrogène sulfuré ;

2° Par formation intermédiaire d'alcool-thiol instable : deux molécules en se condensant, avec élimination d'hydrogène sulfuré, engendrent le monosulfure, d'après la réaction :



L'instabilité de l'alcool-thiol est basée sur les faits suivants :

a) Par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde d'éthylène, TCHICHIBABINE (2) observe dans un premier stade, la formation du thiol-alcool $\text{SH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ qui se condense aussitôt avec une autre molécule et départ d'hydrogène sulfuré pour donner le monosulfure :



b) De même l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'époxycyclohexane ainsi que l'action de l'eau sur l'épithiocyclohexane, ne conduisent pas à l'alcool-thiol mais au *bis-hydroxy-cyclanyl-sulfure* (3) ;

c) D'après le mode d'obtention des *bis-hydroxy-cyclanyl-sulfures* par action du sulfure acide de sodium sur les chloro-2-cyclanols (4).

III. — *Composés sulfurés à fonction amine.*

Cyclohexyl-thio-amino-2-cyclohexane : Par action du cyclohexane-thiot sodé sur le chloro-2-amino-cyclohexane : $E_b = 160^\circ$.

Chlorhydrate : $F = 200^\circ$ (déc.).

Bis-amino-2-cyclohexyl-disulfure : Par action du disulfure de sodium sur le chloro-2-amino-cyclohexane : $E_b = 200^\circ$ (légère décomposition). Chlorhydrate : $F = 230^\circ$ (déc.).

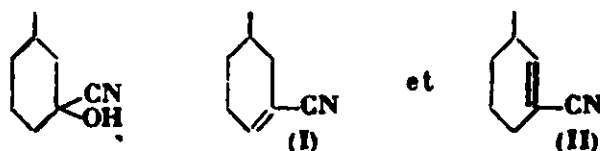
(1) MOUSSARON, C. R., 1942, 215, 357. — (2) TCHICHIBABINE, C. R., 1935, 200, 242. — (3) BOUSQUET, Thèse Université (pharmacie), Montpellier, 1942, p. 49. — (4) BOUSQUET, loc. cit.

Méthyl-5-cyano-1-cyclohexène et cétones aliphatiques actives ;
par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

La méthyl-1-cyclohexanone-3 active sous forme de combinaison bisulfite, traitée par une solution saturée de cyanure de potassium, en suivant la technique indiquée par ULTÉE (*Bec. Pays-Bas*, 1909, 260, 19) conduit à la cyanhydrine.

Ce nitrile-alcool soumis à l'action du chlorure de thionyle (VAN COLLIE, *Bull.*

Soc. Belge, 1933, p. 419) conduit par perte des éléments de l'eau au nitrile éthylénique qui, selon le schéma de la réaction, peut être un mélange de deux isomères :



La rectification très soignée à l'aide d'une colonne de 2 mètres et sous pression réduite ne nous a fourni qu'un seul produit : le méthyl-5-cyano-1-cyclohexène :

$E_{b_{100}} = 118^\circ$ $[\alpha]_{D_{20}} = +106,8$ $[\alpha]_{D_{25}} = +122,5$ $d_{20} = 0,921$ $n_D^{25} = 1,4735$

L'oxydation permanganique de l'acide obtenu par hydrolyse alcaline de ce nitrile nous a conduit à l'acide β -méthyladipique. Le nitrile cyclénique correspond donc à la forme I.

En outre nous avons préparé à partir du méthyl-5-cyano-1-cyclohexène isolé plus haut une série de cétones alicycliques actives en faisant agir, selon la technique décrite par BLAISE (C. R., 1901, 123, 1217), sur une molécule de nitrile éthylénique un excès de dérivés organomagnésiens.

	$E_{b_{100}}$	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D_{20}}$	$[\alpha]_{D_{25}}$	Semi-carbone F.
Méthyl-5 (cyclohexène-1)-méthylone	105°	0,995	1,5105	— 31,78	— 28,15	188°
Méthyl-5 (cyclohexène-1)-éthylone	115°	0,975	1,4985	— 36,41	— 92,17	145°
Méthyl-5 (cyclohexène-1)-isopropylone	120°	0,951	1,4853	— 40,60	— 85,87	180°

Dérivés alcyoniques. — DARZENS (C. R., 1909, 149, 681) a montré que les cétones $R.CO.CH_2$, où R peut être un radical cyclanique sont susceptibles de conduire sous l'action du pentachlorure de phosphore à des dérivés chloroéthyléniques en passant par une forme intermédiaire dichlorée instable.

Ayant précédemment préparé la cyclohexenylméthylone-1 ($E_b = 194^\circ$) par action du chlorure d'acétyle sur le cyclohexène, nous nous sommes servis de cette cétone comme base pour préparer quelques dérivés alcyoniques à noyau cyclénique (v. M. MOUSSERON, Bull. Soc. chim., 1042, 9, 767, et communication juillet 1942).

Ethynylcyclohexène $d_{20} = 0,855$ $n_D^{25} = 1,4648$

Propyn 1-ylcyclohexène $d_{20} = 0,860$ $n_D^{25} = 1,4669$

Propyn-1-yl oléique cyclohexène, ester méthyllique $d_{20} = 0,981$

Nous avons préparé les deux premiers termes de la série homologue correspondant à la méthyl-5(cyclohexen-1-yl) méthylcétone, obtenue par action du chlorure d'acétyle sur le méthyl-1-cyclohexène-3 actif :

	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D_{20}}$	$[\alpha]_{D_{25}}$
Ethynyl 1-méthyl 5-cyclohexène	0,856	1,4648	+ 75,20	+ 52,88
Propynyl-1 méthyl 5-cyclohexène	0,859	1,4654	+ 88,40	+ 77,34

Quelques stéréoisomères cyclohexaniques (acides, oxyacides, acides sulfoniques, nitriles);
par M. MOUSSERON.

Afin de poursuivre l'étude sur les variations du pouvoir rotatoire en fonction de la configuration spatiale, nous avons étendu nos recherches à divers acides et nitriles alicycliques. Nous désignerons par A et B les deux stéréoisomères, la forme A correspondant vraisemblablement au dérivé *cis*.

1. — **Acides méthyl 3-cyclohexyl sulfoniques.** — Ils ont été préparés par action de l'anhydride sulfureux sur les magnésiens des méthyl-3-chlorocyclohexanes actifs (C. R., 1938, 206, 1486) suivie d'une oxydation permanganique; les sels de potassium recristallisés dans l'eau sont purifiés en vérifiant leur pouvoir rotatoire; les sulfochlorures hydrolysés conduisent aux acides sulfoniques actifs.

	$[\alpha]_{D_{20}}$	$[\alpha]_{D_{25}}$	F	
Acide A.....	+ 2°16	+ 1°82	95°	(c = 8,8 0/0; benzène).
Sel K.....	+ 2°02	+ 1°80		(c = 10 0/0; eau)
Acide B.....	+ 1°44	+ 1°20	93°	
Sel K.....	+ 1°25	+ 1°12		

Les sulfones isolées dans les deux cas sont inactives sur la lumière polarisée.

II. — *Acides méthyl-3-cyclohexyloxy acétiques.* — L'action dans le xylène bouillant de l'acide monochloracétique sur les dérivés sodés des méthyl-3-cyclohexanols *cis*, et *trans* actifs conduit aux deux stéréoisomères (voir également *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 765).

	$E_{b,10}$	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,25}$
Acide A.....	159°	1,058	1,4636	— 28°,35	— 23°,50
Acide B.....	160°	1,056	1,4620	— 17°,64	— 15°,74

En remplaçant l'acide monochloracétique par l'acide α -bromo propionique, on a l'acide méthyl 3-cyclohexyloxyméthyl acétique B :

$E_{b,10} = 163^\circ$ $d_{20} = 1,070$ $n_D^{25} = 1,4655$ $[\alpha]_{D,20} = -5^\circ,94$ $[\alpha]_{D,25} = -5^\circ,30$

III. — *Acide méthyl-3-cyclohexyl acétique A.* — L'acide B a été obtenu par hydrogénation catalytique de l'ester de l'acide (méthyl-3-cyclohexène-6)-yl acétique (*C. R.*, 1942, 214, 881); la forme A peut être séparée après action du malonate d'éthyle sodé sur le méthyl 3-chlorocyclohexane actif obtenu à partir de ClH et du cyclanol (v. ZELINSKY-ALEXANDROW, *Ber.*, t. 34, p. 3886; ADAMS, STANLEY, FORD, PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2914); la purification est réalisée par fractionnement de son ester éthylique.

	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,25}$
Ester éthylique.....	0,929	1,4450	— 8°,70	— 17°,75
Acide	0,969	1,4620	— 11°,90	— 0°,05

IV. — *Méthyl-3-cyanocyclohexanes.* — Les nitriles stéréoisomères sont produits par addition de cyanogène aux magnésiens correspondants (BELLER, *Th. Sciences*, Nancy, 1913); après rectification soignée on isole les dérivés actifs :

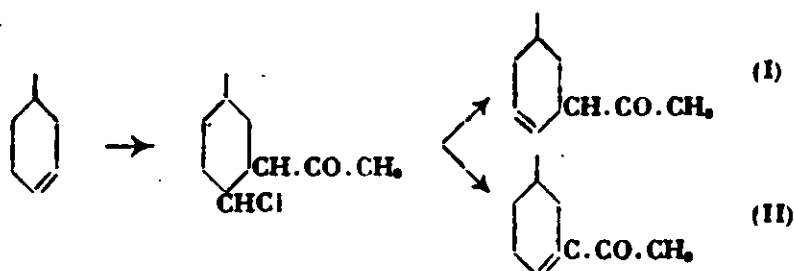
	$E_{b,10}$	d_{20}	n_D^{25}	$[\alpha]_{D,20}$	$[\alpha]_{D,25}$
Dérivé A.....	78°	0,891	1,4496	— 4°,85	— 3°,68
Dérivé B.....	81°	0,898	1,4526	— 3°,78	— 3°,19

Dans tous les cas envisagés, le dérivé A, vraisemblablement *cis*, possède une activité optique plus fortement négative que celle de B.

Action du chlorure d'acétyle sur le méthyl-1-cyclohexène-3;
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

Lorsqu'on fait agir le chlorure d'acétyle sur le dérivé cyclénique en présence de chlorure stannique selon la technique décrite par DARZENS (*C. B. Ac. Se.*, 1910, 150, 707) on obtient un mélange de cétones isomères. Ce fait correspond bien à celui constaté par COLONGE et DURoux (*Bull. Soc. chim.*, 1940, 7, 461) lors de l'action des chlorures d'acides organiques sur le méthyl-1-cyclohexène obtenu par déshydratation du méthyl-1-cyclohexanol-1.

En effet, en supposant que le radical acétyle se fixe en 3 par rapport au groupement méthyle, hypothèse justifiée par la suite, la réaction peut être schématisée ainsi :



Voici les résultats expérimentaux qui nous ont permis d'adopter ce mécanisme de réaction :

1° Du mélange de cétones nous avons pu isoler deux semicarbazones; en tête de cristallisation et en proportion de 70 0/0 celle d'un premier isomère $F = 184^\circ$;

2° L'isomère $F = 184^\circ$ (II) est identique à la semicarbazone obtenue à partir de la méthyl-5-cyclohexen-1-yl-méthylcétone préparée par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le méthyl-5-cyano-1-cyclohexène de constitution bien déterminée, en suivant la technique décrite par BLAISE (*C. B.*, 1901, 133, 1217);

3° L'oxydation par l'hypobromite alcalin des cétones obtenues plus haut conduit

en majeure partie à l'acide méthyl-5-cyclohexénecarbonique $F = 56^\circ$, $E_{b,10} = 150^\circ$ qui après cristallisation laisse un résidu huileux correspondant vraisemblablement à l'autre isomère. Les petites quantités obtenues ne nous ont pas permis de l'isoler à l'état pur;

4° Cet acide est identique à celui obtenu par hydrolyse du méthyl-5-cyano-1-cyclohexène;

5° Le radical acétyle est certainement fixé en 3 par rapport au méthyle, la cétone cyclénique portant ce radical en 4 fournissant une semicarbazone différente $F = 220^\circ$ comme l'indiquent PERKIN et WALLACH (*Ann.*, t. 374, p. 206 et *Soc.*, 1930, t. 97), HARRIES et COMBEY (*Ann.*, t. 44, p. 410).

En résumé, lors de la fixation du chlorure d'acétyle sur le méthyl-1-cyclohexène-3, le radical acétyle se fixe en 3 et le chlore en 4; la perte des éléments de l'acide chlorhydrique s'effectue selon deux modes, l'hydrogène du carbone en 4 ou celui en position 5 pouvant intervenir, déterminant ainsi un déplacement de la double liaison conduisant à la formation de cétones α - et β -éthyléniques.

Moments dipolaires de quelques époxycyclanes;
par MM. E. CANALS, M. MOUSSERON et M^{lle} S. CABANES.

La polarisation moléculaire totale P est égale.

$$P = P_e + P_a + P_p$$

P_e = polarisation subie par les électrons.

P_a = polarisation subie par les atomes ou ions.

$P_e + P_a$ représentent le moment induit par le champ électrique.

P_p = moment permanent.

Dans un champ alternatif de haute fréquence, P_a est très petit et négligeable; on peut donc tirer :

$$P_p = P - P_e$$

$$\text{Or } P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \frac{M}{D}$$

ϵ = p. i. s. du corps étudié;

$P_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}$, d'après la relation de Maxwell;

n = indice de réfraction

Donc tout revient à mesurer le p. i. s., l'indice de réfraction et la densité du corps étudié.

Nous avons utilisé la méthode dite des solutions diluées dans un liquide non polaire (C_6H_6) à température fixe (20°) et appliqué la formule :

$$\mu^2 = (a\Delta\epsilon_1 - b\Delta n_1) MT$$

μ = moment dipolaire

$\Delta\epsilon_1$ = différence des p. i. s. entre solution et solvant pur à la concentration unité

Δn_1 = différence d'indices dans les mêmes conditions

M = Masse moléculaire

T = température en degrés absolus

a et b = constantes déterminées expérimentalement

en partant de corps purs de moment dipolaire et d'indice de réfraction connus. Nous avons employé pour cela l'anisol, le monochlorobenzène et le nitrobenzène.

Pour les mesures des p. i. s. on utilise un circuit oscillant à haute fréquence stabilisée par cristal de quartz. On égalise la capacité d'un condensateur de mesure renfermant le liquide à essayer à celle d'un condensateur étalon fixe à l'aide d'un condensateur de capacité variable étalonné.

Les indices de réfraction ont été mesurées avec le réfractomètre de PULFRICH, à température constante pendant la durée de la mesure et voisine de 20° . On calcule ensuite l'indice à 20° . Nous avons toujours utilisé la lumière jaune du sodium.

Lorsque le moment d'une molécule simple est nul, on admet en général que celle-ci a une structure symétrique, tel est le cas pour le méthane, le benzène, le cyclohexane, la décaline, le diphenyle.

Mais les monodérivés de ces molécules ont souvent un moment résultant différent de zéro, on crée donc avec le substituant une dissymétrie électrique. Comme pour une même famille de corps le moment du monodérivé est à peu près constant, on attribue au substituant toute la valeur du moment. C'est ainsi que l'on a pu parler d'un « moment de liaison ».

Les substituants polaires sont divisés habituellement en deux groupes :

1° Groupe polaire linéaire où le moment est dans la direction de liaison;

2° Groupe polaire à angle de valence où le moment total, n'est plus dans la direction des liaisons.

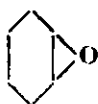
Les éthers font partie de ce groupe; les époxydes que nous avons étudiés peuvent s'y rattacher.

La valeur de l'angle de valence n'est pas la même lorsque l'on considère les éthers, le moment différenciant, selon le radical hydrocarboné fixé à l'oxygène. Chez les éthers aliphatiques le moment diminue alors que la chaîne hydrocarbonée s'allonge. On admet qu'il y a ouverture de l'angle de valence.

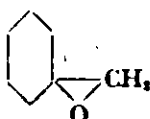
Lorsque les chaînes hydrocarbonées rattachées à l'oxygène, ne sont plus libres, mais liées entre elles, l'oxygène se trouve dans un anneau où la tension s'exerce au maximum. Dès lors le moment est plus élevé. Ainsi les oxydes d'éthylène et de propylène ont respectivement des moments égaux à 1,90 et 1,88 D. Les époxydes cyclopentaniques ou cyclohexaniques étudiés et dans lesquels l'anneau oxygéné occupe une position différente dans la molécule ont donné les valeurs suivantes :



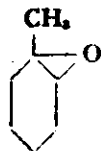
époxy cyclopentane
 $\mu = 1,8$ D



époxy cyclohexane
 $\mu = 1,7$ D



époxy méthène
cyclohexane
 $\mu = 1,8$



méthyl-1 époxy-1.2
cyclohexane
 $\mu = 1,8$

Ainsi l'influence du noyau principal, qu'il s'agisse du cyclopentane, du cyclohexane ou même du méthyl, cyclohexane est à peu près nulle : seul le noyau oxygéné contribue à la dissymétrie électrique.

Celle-ci est si nettement accusée par l'oxygène que la place et le mode de liaison avec le noyau hydrocarboné paraissent sans importance. Les moments connus des époxydes sont peu nombreux, les valeurs les plus sûres que nous avons trouvées sont celles des oxydes d'éthylène et de propylène indiqués plus haut. Ces valeurs sont comparables aux nôtres, il semble que l'on pourrait admettre la valeur 1,8 D comme caractéristique du substituant polaire époxyde.

La comparaison des époxydes 1.2 et 3.4-méthyl-1-cyclohexanique montre une légère diminution du moment en faveur du dérivé 3.4. Le groupement CH₃, en s'éloignant du noyau oxygéné tend-il à s'opposer à la dissymétrie provoquée par ce dernier? Toutefois ce fait peut être rapproché de ce que l'on observe avec les dérivés bi-substitués, les substituants étant de même nature, ou si de nature différente de même signe électrique : on constate en effet que dans ces cas c'est le dérivé ortho qui donne le moment le plus élevé et présente donc une dissymétrie maximum.

Généralisation, basée sur la doctrine des types de Charles Gerhardt, d'une notation utilisée surtout dans les problèmes de stéréoisométrie ;
par M. BÉRARD.

Conventions supplémentaires spéciales (en plus de celles faites pour les formules planes développées stéréochimiques) :

1° Les atomes de carbone et leurs liaisons, simples ou multiples, sont seuls représentés par des points et par des traits pleins respectivement, à l'exclusion des atomes d'hydrogène (sauf — et encore dans la mesure voulue seulement — ceux dont la mobilité soulève des problèmes de tautométrie avec stéréoisométrie) ;

2° Les fonctions, autres que celles du type hydrogène sont représentées par des traits variés (pleins ou en pointillé, ondulés, hachurés, en couleur) en rapport avec le C auquel elles sont liées ;

3° La désignation de le C est omise lorsqu'elle est superflue : chaque fois que sa présence est mise en évidence par l'intersection de la chaîne avec le symbole d'un groupement fonctionnel ;

4° Représentation des fonctions :

I. — *Fonctions simples.* a) *Alcool ou thiol* ; représenté par un trait en pointillé ou un trait plein si la confusion avec une liaison carbonée est exclue ; b) *Ether* ; un trait en pointillé réunissant les deux chaînes ; c) *Dérivé halogéné* ; trait hachuré ; d) *Amines* ; trait ondulé.

H. — *Fonctions composées* : formées, toutes, par accumulation de deux ou trois fonctions simples de même espèce ou d'espèce différente sur le même atome de carbone.

Remarque. — Lorsque la répétition des fonctions simples sur le même C ne crée pas une fonction nouvelle, son symbole devra être distinct de celui qui correspond à l'autre cas.

A. *Homogènes.* — (1) Deux fonctions du type eau sur le même C ;

a) Avec conservation de leur propriété de former des éthers-oxydes : deux traits en pointillé formant un angle dont le sommet coïncide avec l'C : hydrates d'aldéhyde, de cétone, acétal primaire et secondaire;

b) Avec création d'une fonction nouvelle : deux traits croisés dont le point d'intersection coïncide avec l'C : aldéhyde, cétone.

(2) Trois fonctions du type eau sur le même C :

a) Ac. ou éthers orthocarboxyliques : trois traits divergents partant d'un même point confondu avec l'C;

b) Acides : trois traits se croisant en un seul point, le siège de l'C;

(3) Deux fonctions amines sur le même C : deux traits ondulés se coupant au siège de l'C; aldimines ou cétimines, en un mot, imines;

(4) Trois fonctions amines sur le même C : trois traits ondulés se coupant au siège de l'C : nitriles.

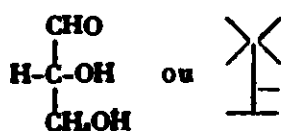
B. *Hétérogènes*. — (1) Deux fonctions alcool et une amine; trois traits dont un ondulé se coupant en un point au niveau de l'C; amides ou

(2) Les mêmes sous leur forme isomère : acidimines; trois traits croisés dont deux ondulés.

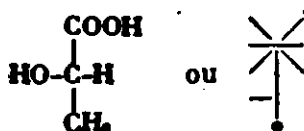
Remarque. — Un symbole commode pour les oximes :  aldoxime et  cétoxime;

5° Les fonctions représentées par un trait quelconque liées à un C primaire seront facilement distinguées de celles liées à un C secondaire : dans le premier cas la chaîne carbonée part du milieu du trait figurant la fonction et normalement à sa direction : dans le second le trait figurant la fonction part de la chaîne carbonée normalement à sa direction.

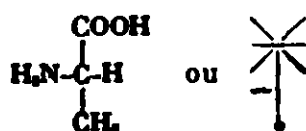
Quelques exemples :



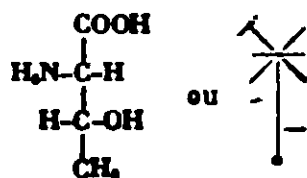
d (+)-glycérone



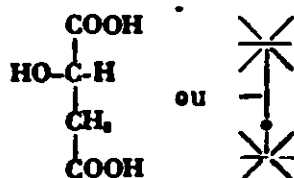
ac. *l* (+)-lactique naturel



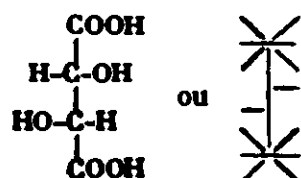
l (+)-alamine naturelle



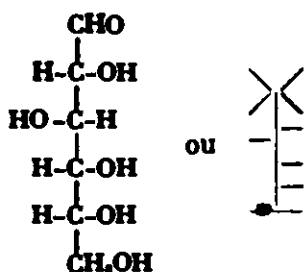
d (—)-thréonine naturelle



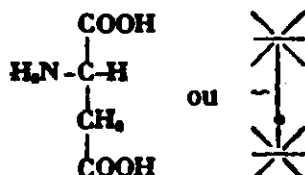
ac. *l* (—)-malique naturel



ac. *l* (+)-tartrique naturel



d (+)-glucose



ac. *l* (+)-aspartique naturel

Produit de solubilité de l'acide aluminique et hydrolyse de l'aluminale de sodium;
par MM. Émile CARRIÈRE et Pascal FAURE.

L'hydroxyde d'aluminium de 5 cm³ d'une solution de sulfate d'aluminium 0,221 $\frac{1}{2}$ (SO₄), Al, $\frac{\text{molgr}}{\text{litre}}$) est exactement précipité par 35,15 cm³ d'une solution de soude $\frac{1}{10}$ (HONa $\frac{\text{molgr}}{\text{litre}}$).

Une quantité d'hydroxyde d'aluminium est partiellement mise sous forme d'aluminate de sodium AlO₃Na en traitant dans chaque essai les 5 cm³ de la solution de sulfate d'aluminium par des quantités croissantes de soude et supérieures à 35,15 cm³. Le volume total est amené dans tous les essais à être égal à 50 cm³ par addition d'eau distillée. Les essais sont pratiqués à 20°. Voici les résultats obtenus pour le pH et, par suite, pour la concentration en ion H (H).

Numéro de l'essai	cm ³ de HONaH/10	pH	(H) +	(AlO ₃)	L _(AlO₃H)
1	87,57	10,2	6,81 × 10 ⁻¹¹	0,89 × 10 ⁻³	5,6 × 10 ⁻¹²
2	89,78	10,3	5,01 × 10 ⁻¹¹	1,88 × 10 ⁻³	6,6 × 10 ⁻¹²
3	41,99	10,4	3,98 × 10 ⁻¹¹	1,76 × 10 ⁻³	7,4 × 10 ⁻¹²
4	44,2	10,5	3,16 × 10 ⁻¹¹	2,21 × 10 ⁻³	6,8 × 10 ⁻¹²

On a les éléments pour calculer le produit de solubilité :

$$L_{\text{AlO}_3\text{H}} = \frac{(\text{AlO}_3)(\text{H})}{+}$$

(AlO₃) et (H) représentant les concentrations des ions AlO₃ et H. Le résultat moyen pour le produit de solubilité est :

$$L_{\text{AlO}_3\text{H}} = 6,5 \times 10^{-12}$$

Cette détermination s'accorde avec celles d'autres auteurs; en particulier KOLTHOFF (1), en employant la même méthode, a trouvé que le produit de solubilité de l'acide aluminique à 15° était égal à 4 × 10⁻¹².

L'aluminate de sodium subit l'hydrolyse conformément à l'équation :



ou en ions :



En nous basant sur les mêmes essais que précédemment, l'acide aluminique est précipité et se trouve en solution saturée. Par application de la loi d'action de masse, on a :

$$\text{Constante d'hydrolyse } K = \frac{(\text{OH})}{(\text{AlO}_3)}$$

où (OH) et (AlO₃) représentent les concentrations des ions OH et AlO₃. La valeur de cette constante à 20°, ressort des déterminations suivantes :

Numéro de l'essai	(H) +	(AlO ₃) —	(OH) —	K = (OH) (AlO ₃)
1	6,81 × 10 ⁻¹¹	0,89 × 10 ⁻³	1,58 × 10 ⁻³	1,77 × 10 ⁻¹¹
2	5,01 × 10 ⁻¹¹	1,88 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	1,50 × 10 ⁻¹¹
3	3,98 × 10 ⁻¹¹	1,76 × 10 ⁻³	2,51 × 10 ⁻³	1,42 × 10 ⁻¹¹
4	3,16 × 10 ⁻¹¹	2,21 × 10 ⁻³	3,16 × 10 ⁻³	1,48 × 10 ⁻¹¹

La valeur moyenne de la constante d'hydrolyse à 20° est 1,5 × 10⁻¹¹.

Action des bouillies anticryptogamiques cuivrique, cuivreuse et aluminiques; par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

MILLARDET et GAYON (1) expliquent, dans une note aux comptes rendus de l'Académie des sciences, l'action de la bouillie bordelaise par la solubilisation progressive du cuivre par les eaux météoriques qui renferment de petites quantités de carbonate d'ammonium. Cette explication n'a pas été admise par M. VILLEDIEU (2). Les eaux devraient contenir une quantité de carbonate d'ammonium environ cent fois plus forte que celle des eaux météoriques, pour dissoudre une quantité de cuivre décelable par le ferrocyanure de potassium, comme nous nous en sommes aussi rendus compte. L'action des bouillies est d'ordre biologique, la plante comme le cryptogame à détruire interviennent pour adsorber le cuivre. La sève solubilise ensuite le cuivre et le transporte dans les différentes parties de la plante. MILLARDET et GAYON (3) ont reconnu ce transport dans les différentes parties de la vigne. Nous nous proposons de faire une étude analogue pour le transport de l'aluminium par la sève, par emploi des bouillies aluminiques.

L'efficacité des bouillies est liée à leur état colloïdal, c'est cet état qui permet aux bouillies d'adhérer au moment de la pulvérisation et qui favorise l'adsorption.

Les bouillies aluminiques dues à la réaction du sulfate d'aluminium sur le carbonate de sodium ou sur l'aluminate de sodium présentent un état colloïdal particu-

(1) KOLTHOFF, *Z. anorg. allg. chem.*, 1920, 112, 172.

(1) MILLARDET et GAYON, *C. R.*, 1885, 101, 929. — (2) VILLEDIEU, *C. R.*, 1920, 171, 360. — (3) MILLARDET et GAYON, *C. R.*, 1885, 101, 985.

lièrement remarquable. Elles restent notamment plus facilement en suspension que les bouillies cuivreuses et même que les bouillies cuivriques.

Le gel d'alumine a une tendance, qui est environ six fois plus marquée, que celle des gels d'hydroxydes cuivreux, et cuivrique à donner des sels avec des solutions d'acide acétique très diluées. Les bouillies cuivreuses et cuivriques sont salifiées d'une manière sensiblement égale.

Les bouillies aluminiques sont très toxiques. Elles semblent donc pouvoir être employées de la manière la plus avantageuse.

Obtention de bouillies cuivreuses par l'électrolyse;
par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

Il est particulièrement avantageux d'obtenir une bouillie cuivreuse, par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à 20 0/0 avec électrodes en cuivre. La solution est agitée. Les électrodes sont distantes de 2 cm; la densité de courant anodique étant de 5 ampères par décimètre carré, la différence de potentiels est de 2,4 volts. Il se forme exclusivement de l'hydroxyde cuivreux provenant de la réaction du chlorure cuivreux produit à l'anode sur la soude engendrée à la cathode. La dépense d'énergie électrique pour mettre le cuivre sous forme d'hydroxyde cuivreux n'est que 40 0/0 de celle qui est nécessaire pour mettre le cuivre sous forme d'hydroxyde cuivrique, en employant le sulfate de sodium comme électrolyte. On renverse le sens du courant, si du chlorure cuivreux se produit sur l'anode.

L'électrolyse du chlorure de sodium avec des électrodes en laiton, en bronze et en maillechort donne des bouillies cuivreuses qui renferment, indépendamment de l'hydroxyde cuivreux, des hydroxydes de zinc, d'étain et de nickel. Or des hydroxydes ont, selon les travaux de M. BRANAS (1), une toxicité élevée vis-à-vis du mildiou.

MM. RAUCOURT et BÈGUE (2) font connaître dans les *Annales agronomiques* de juillet, août et septembre 1942, les travaux de divers auteurs, selon lesquels l'hydroxyde cuivreux serait plus toxique que l'hydroxyde cuivrique.

L'étude de ce procédé d'obtention de l'hydroxyde cuivreux comme les propriétés de ce produit nous ont porté à penser que la formule de l'hydroxyde cuivreux devait être $\text{HO} \cdot \text{Cu} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH}$ et non pas $\text{Cu} \cdot \text{OH}$. Nous nous proposons de développer nos arguments dans un mémoire.

L'hydroxyde cuivreux ne se produit pas, par électrolyse, avec le courant alternatif.

SÉANCE DU 12 AVRIL 1943.

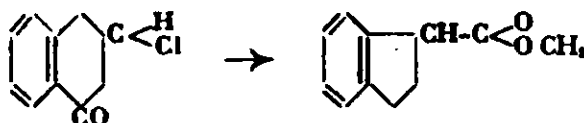
Présidence de M. BENEZECH, Président.

Sur quelques cas particuliers de déshalogénation d'halogéno-2-cyclanones;
par M. MOUSSERON et H. GRANGER.

La réaction de déshalogénation par le méthylate de sodium accompagnée de régression de cycle signalée par FAWORSKY et BAJOWSKY (*Centralblatt*, 1923, III, 1359) a été appliquée à d'autres halogéno-2-cyclanones.

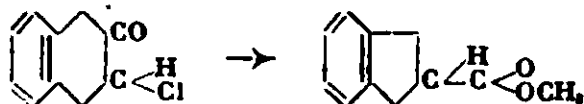
I. — *Déshalogénation des α -chloro tétralones*. — Celle-ci a pour résultat la formation d'esters dihydrindène-carboxyliques par suite d'une régression de cycle comparable à celle que nous avons observée dans le traitement de la *trans* chloro-3 décalone-2 conduisant à des dérivés octahydrindéniques (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Bull. Soc. Chim. Comm.* juillet 1942).

Chloro 2-tétralone-1. — La tétralone-1 est chlorée selon la méthode de KOTZ et STEINHORST (*Ann.*, 1911, 379, 1), la fixation de l'halogène, obligatoirement en α , ne peut conduire qu'à la chloro-2 tétralone-1 ($F = 72^\circ\text{--}73^\circ$). Chauffée en présence de méthylate de sodium pendant 3 heures au point d'ébullition du méthanol, elle conduit au dihydrindène-1.2-carbonate-1 de méthyle dont l'acide ($F = 58^\circ\text{--}59^\circ$) est identique à celui que TIFFENEAU et OREKOFF ont préparé par une autre voie (*Bull. Soc. Chim.*, 1920, 27, 782).



(1) BRANAS, *Le progrès agricole et viticole* du 2 novembre 1941, p. 199. — (2) RAUCOURT et BÈGUE, *Annales agronomiques* de juillet-août-septembre 1942, p. 457-458.

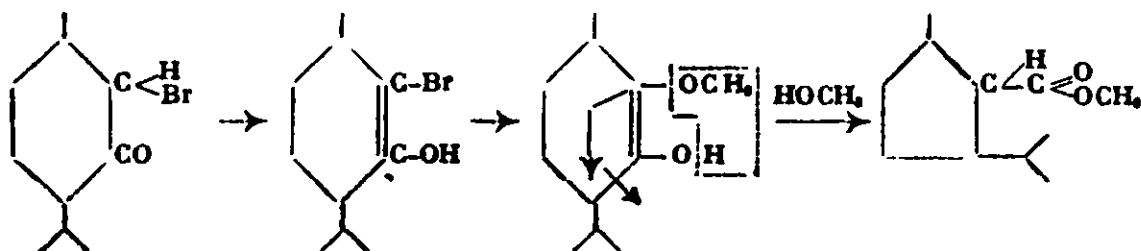
Chloro-3-tétralone-2. — On l'obtient encore par chloration de la tétralone-2, grâce à la même méthode, celle de DEROUF à la chlorurée (*Thèse Sciences*, Paris, 1920) s'étant montrée inefficace. Le chlore se fixe en 3 car la réduction par l'isopropylate d'aluminium conduit au chloro-3 tétralol-2 (MOUSSERON, MARSZACK et BOLLE, 1942, 9, 260) identique à celui qui résulte de la fixation de l'acide hypochloreux sur le dihydro-1.4 naphthalène (BAMBERGER et LODTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1893, 26, 1835). Le méthylate de sodium, agissant dans des conditions identiques à celles indiquées plus haut, transforme la cétone en ester dihydrindène-1.2-carboxylique-2, dont l'acide déjà connu (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1893, 26, 2253) est caractérisé par son amide (prismes F. = 177°).



Ces deux observations prouvent donc que la régression de cycle n'est pas empêchée par la présence du noyau benzénique rigide comme TIFFENEAU et OREKOFF l'ont d'ailleurs constaté (*loc. cit.*); toutefois, le rendement en ester demeure plus faible que pour la déshalogénéation de la chloro-2 cyclohexanone.

II. — **Déshalogénéation des α -halogénomenthones.** — La menthone est transformée en méthyl-5 isopropyl-2 bromo-6 cyclohexanone-1 par l'intermédiaire de la méthyl-5 isopropyl-2 hydroxyméthène-6 cyclohexanone-1 selon la méthode de BISHOP, CLAISEN et SINCLAIR (*Ann.*, 1894, 281, 345). Le méthylate de sodium réagit assez vivement et quelques heures de chauffage assurent une élimination totale de l'halogène. Après saponification, on isole une quantité assez réduite d'acide méthyl-5 isopropyl-2 cyclopentanecarboxylique, déjà préparé par EIJKMANN par hydrogénation de l'acide méthyl-5 isopropylidène-2 cyclopentanecarboxylique (*Centralblatt*, 1911, 11, 1030) dont l'ester éthylique a pour constantes :

$E_b_{25} = 155^\circ-160^\circ$; $d_{20} = 0,914$; $n_D^{25} = 1,4440$; R. M. trouvée 57,54 (théorie = 57,07).



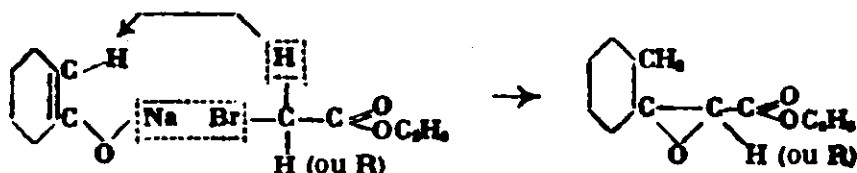
Par contre, la méthyl-6 isopropyl-2 chloro-2 cyclohexanone-1 obtenue dans la chloration de la menthone selon KOTZ et STEINHORST (*Ann.*, 1911, 379, 23): $E_b_{25} = 115^\circ-117^\circ$; $d = 1,030$.

$[\alpha]_{D,20} = +66^\circ,74$; $[\alpha]_{D,25} = +55^\circ,38$, soumise à un traitement identique ne donne pas lieu à la formation d'ester.

De tels faits confirment l'hypothèse émise sur le mécanisme de déshalogénéation des cyclanones α halogénées: énolisation par migration de l'hydrogène supporté par le même carbone que l'halogène, précédant l'arrachement de ce dernier (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *C. R.*, 1939, 208, 1500).

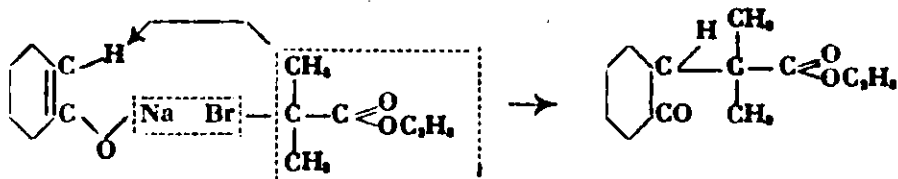
Sur la formation et les propriétés d'esters glycidiques cyclohexaniques; par M. MOUSSERON et R. GRANGER.

En 1908, DARZENS et LAFÉURE (*C. R.*, 1908, 142, 715) préparent des aldéhydes cyclaniques par transformation d'esters glycidiques, résultant eux-mêmes de l'action du bromacétate d'éthyle sur des cyclanones sodées; cette méthode est par la suite étendue à la synthèse de cyclanylealcoylcétones grâce à l'emploi d'esters éthyliques d'acides α -bromés (DARZENS, *C. R.*, 1907, 144, 1123). Ces réactions s'interprètent aisément en admettant la migration d'un atome d'hydrogène sur le carbone 2:



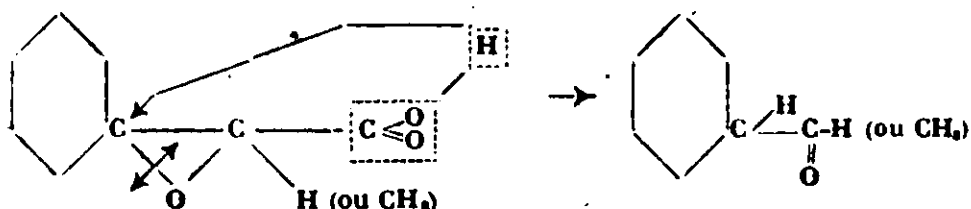
Lorsque le brome est tertiaire, la réaction devient impossible par suite de l'absence d'atome d'hydrogène migrateur. Cependant, on constate, avec le bromo-2 isobutyrate d'éthyle, une élimination de Br Na après 8 heures de chauffage à 130°; à

la suite d'une saponification et d'un traitement convenable, on isole alors en faible proportion la (diméthyl-2, éthylolique)-2 cyclohexanone-1 et, résultant de sa décarboxylation, l'isopropyl-2 cyclohexanone-1 : semicarbazone F. = 185° (KORZ et MICHELS, *Ann.*, t. 350, p. 214). Il s'en suit donc que tout le reste d'acide isobutyrique subit le même sort que l'hydrogène dans les réactions précédentes et vient se fixer sur l'atome de carbone 2.



D'autre part, il apparaît que la décomposition thermique des acides glycidiques présente d'étroites analogies avec les réactions d'isomérisation des époxydes dérivés des mélanecyclanes. Nous avons observé, en particulier, que l'époxy-1.1, éthylolique-1 cyclohexane ne donne naissance qu'au méthylalicyclohexane exactement comme TIFFENEAU, WEILL et TCHOUBAR l'ont constaté dans l'isomérisation de l'époxy-1.1, méthyl-1 cyclohexane (*C. R.*, 1937, 235, 54) et que l'homologue supérieur : époxy-1.1, (méthyl-1, éthylolique)-1 cyclohexane ne conduit qu'à la méthylcyclohexylcétone.

Aucune cétone cycloheptanique n'ayant pu être mise en évidence, on doit considérer que la rupture du chaînon oxydique se fait exclusivement du côté du cycle tandis qu'elle a lieu de l'autre côté dans le cas de l'époxyde de l'anlylidénecyclohexane (TIFFENEAU, WEILL, GUTMAN et TCHOUBAR, *C. R.*, 1935, 201, 277).



Enfin, la décarboxylation du méthyl-3 (époxy-1.1, éthylolique)-1 cyclohexane, préparé par action du bromacétate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone, donne lieu aux 2-méthyl-3 méthylal-1 cyclohexanes *cis* et *trans* comme dans l'isomérisation du méthyl-3 (époxy-1.1, méthyl)-1 cyclohexane (M. MOUSSERON, R. GRANGER et G. JANSSENS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 1286), mais avec cette différence que les deux aldéhydes sont formés en proportions égales tandis que dans l'isomérisation de l'époxyde, l'une prédomine très largement (semicarbazone F. = 157°).

Sur la déshalogénéation malonique des composés dibromés-1.2 à noyau cyclohexanique; par M. MOUSSERON, R. GRANGER et F. WINTERITZ.

Tandis que pour le chloro-2 cyclohexanol, l'halogène est relativement peu mobile, il s'élimine avec facilité lorsqu'une fonction cétone, alcool ou un second halogène occupe la position voisine (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 23). Dans ce dernier cas, le comportement de chacun des halogènes vis-à-vis du malonate d'éthyle sodé est différent; le dibromo-1.2 cyclohexane conduisant à l'ester (cyclohexen-2)yl malonique (BUU-HOI et CAGNIANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 8, 102), le méthyl-4 dibromo-1.2 cyclohexane à l'acide (méthyl-5 cyclohexen-2)yl malonique (M. MOUSSERON et R. GRANGER, *Bull. Soc. Chim. Comm.* juillet 1942). De nouvelles observations viennent compléter cette étude.

I. — Sous l'action du malonate d'éthyle sodé, le méthyl-1 dibromo-1.2 cyclohexane ($E_{b,1} = 116^\circ\text{--}120^\circ$) se transforme à chaud en ester (méthyl-1 cyclohexen-2)yl malonique dont l'acide est purifié par cristallisation benzénique (fines aiguilles F = 154°-156°). Décarboxylé par chauffage sous pression réduite, il conduit à l'acide (méthyl-1 cyclohexen-2)yl acétique $E_{b,1} = 165^\circ$; $d_m = 1,045$ $n_D^{25} = 1,4815$; R. M. trouvée = 41,97 (théorie : 42,63) dont furent préparés l'ester méthylique : $E_{b,1} = 230^\circ\text{--}235^\circ$; $d_m^{25} = 0,992$; $n_D^{25} = 1,4688$; R. M. trouvée = 47,08 (théorie = 47,36) et le chlorure d'acide $E_{b,1} = 150^\circ$; $d_m = 1,075$; $n_D^{25} = 1,4865$; R. M. trouvée = 45,93 (théorie = 45,97).

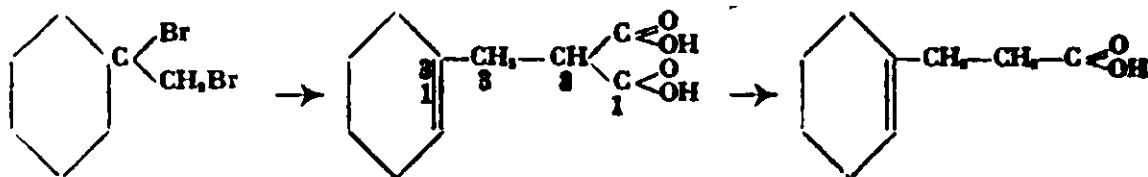
La structure de cet acide a été fixée par hydrogénation au platine de son ester méthylique; l'acide saturé : $d_m = 1,012$; $n_D^{25} = 1,4656$; R. M. trouvée = 42,65 (théorie = 43,00) est caractérisé par son amide (F 149°) elle-même formée à

partir du chlorure d'acide : $d_m = 1,061$; $n_D^{25} = 1,4738$. R. M. trouvée = 46,07 (théorie : 46,44). Cet acide ne peut être que l'acide méthyl-2 cyclohexyl acétique ou l'acide méthyl-1 cyclohexylacétique

En remplaçant le méthyl-1 dibromo-1.2 cyclohexane par l'éthyl-1 dibromo-1.2 cyclohexane, on isole vraisemblablement avec un rendement beaucoup plus faible, l'acide (éthyl-2 cyclohexen-2)yl malonique F = 134°-135°, décarboxylé en acide (éthyl-2 cyclohexen-2)yl acétique : $Eb_m = 175^\circ$; $d_m = 1,028$; $n_D^{25} = 1,4889$; R. M. trouvée = 47,15 (théorie = 47,24) tandis que l'on sépare une quantité importante d'éthyl-1 cyclohexadiène-2.6- purifié par distillations successives : $Eb_m = 122^\circ$; $d_m = 0,830$; $n_D^{25} = 1,4613$; R. M. trouvée = 35,66 (théorie = 34,90).

Ces composés dibromés se comportent donc comme le dibromo-1.2 cyclohexane, mais l'encombrement stérique résultant de la position du radical semble s'opposer à la fixation de la chaîne malonique.

II. — Subissant un traitement identique, le bromométhyl-1 bromo-1 cyclohexane (FAWORSKY et BORGMANN, *Ber. dte. Chem. Ges.*, 1907, 40, 4863) conduit à l'acide (cyclohexen-3)yl-3 carboxy-2 propionique (F 182°-183°), transformé par décarboxylation thermique en acide (cyclohexen-3)yl-3 propionique (amide F 90°). On observe également la présence de bromométhyl-1 cyclohexène-1 : Eb_m : 74° donnant péniblement, par saponification, le méthylol-1 cyclohexène-1.



La double liaison est donc créée ici obligatoirement au dépens de l'atome de brome nucléaire, tandis que le second atome de brome, quoique moins mobile que dans les cas précédents, peut s'unir au sodium de l'ester malonique sodé.

Préparation de molybdates de plomb par voie humide en milieu de pH variable; par M. HENRI GUIZER.

Si l'on précipite, par double décomposition à partir de molybdates alcalins et de sels solubles de plomb, des molybdates de plomb, la composition des produits obtenus dépend du pH du milieu liquide dans lequel ils ont pris naissance et de la nature des ions présents. Nous avons constaté pour des pH inférieurs à 6,2 l'existence de quatre molybdates définis, dont trois non signalés.

Mode d'obtention des molybdates de plomb. — Nous prélevons 5 cm³ d'une solution de molybdate de sodium contenant 0,275 g d'anhydride molybdique. Nous l'additionnons d'acide nitrique ou de soude, puis de nitrate de plomb en excès; ou bien, d'acide acétique ou d'ammoniaque, puis d'acétate de plomb; le tout à l'ébullition. Sauf pour les valeurs extrêmes du pH, supérieures à 13 et inférieures à -1, il apparaît des précipités blancs ou jaune clair. Nous prenons le pH du filtrat.

Analyse des produits obtenus. — Pour analyser les produits obtenus, nous dissolvons le précipité pesé de molybdate de plomb par la soude, puis nous le traitons par un excès de sulfure de sodium. Le sulfure de plomb précipite; traité par un mélange sulfo-nitrique et évaporé à sec, il se transforme en sulfate de plomb que nous pesons. Le molybdène est passé dans le filtrat à l'état de sulfo-sel. En acidifiant le filtrat, le sulfure de molybdène précipite à son tour; un grillage à basse température le transforme en anhydridemolybdique que nous pesons.

Cette méthode, très correcte, est en fait fort longue à appliquer.

Aussi, nous avons effectué de la manière suivante la plupart de nos analyses. Nous avons constaté que le molybdate de plomb normal précipitait intégralement au virage acide de l'hélianthine. En conséquence, après avoir précipité une prise d'essai, nous amenons le filtrat jusqu'à une valeur du pH correspondant au virage de l'hélianthine. S'il restait du molybdate en solution, il précipitait totalement dans ces conditions. Connaissant la masse totale d'anhydride molybdique mise en œuvre, nous en déduisons par différence la masse obtenue dans le précipité étudié et, par différence encore, la masse correspondante d'oxyde de plomb. D'ailleurs, entre les valeurs -0,5 (NO₃H 4N) et 7 du pH il ne reste pas de molybdène en solution. Cette seconde méthode est extrêmement rapide.

Molybdates de plomb obtenus. — Au-dessus de pH = 5,2 les molybdates précipitent accompagnés d'un excès d'hydroxyde de plomb. Pour les valeurs élevées

du pH en milieu sodique (pH voisin de 12), le précipité peu volumineux qui en forme est constitué presque uniquement par de l'hydroxyde de plomb; pour les valeurs élevées du pH en milieu ammoniacal, il y a précipitation totale de tout le plomb et de tout le molybdène présents.

Pour les valeurs du pH inférieures à 5,2, nous obtenons, jusqu'à la valeur 1 en présence d'ions nitriques et 4,3 en présence d'ions acétiques, un précipité blanc floconneux qui est le molybdate normal MoO_3, PbO .

Entre les valeurs du pH 1 et 0,2 en milieu nitrique, 4,3 et 3,9 en milieu acétique, il apparaît un précipité blanc, lourd, répondant à la formule $7 \text{MoO}_3, 6 \text{PbO}$.

Entre les valeurs du pH 0,2 et — 0,5 (cette dernière valeur étant approximativement déduite de la concentration de l'acide) en milieu nitrique, et pour les valeurs inférieures à 3,9 en milieu acétique (nous sommes descendus jusqu'à 3) il apparaît lentement un précipité jaune clair de formule $4 \text{MoO}_3, 3 \text{PbO}$.

Ces trois produits sont absolument insolubles dans l'eau et la précipitation du molybdène est totale. Les produits obtenus en milieu acétique sont plus colloïdaux : ils traversent facilement les filtres, si l'on ne les concrète par une longue ébullition, et, de toutes façons, les filtrations qui leur correspondent sont très longues.

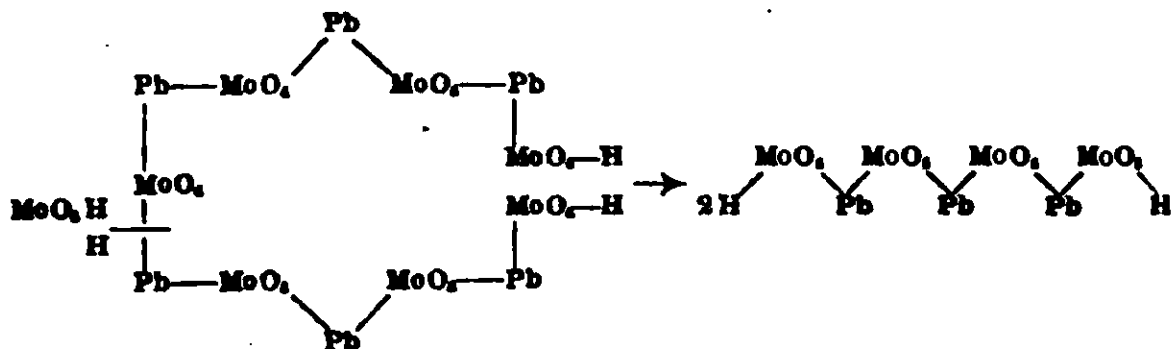
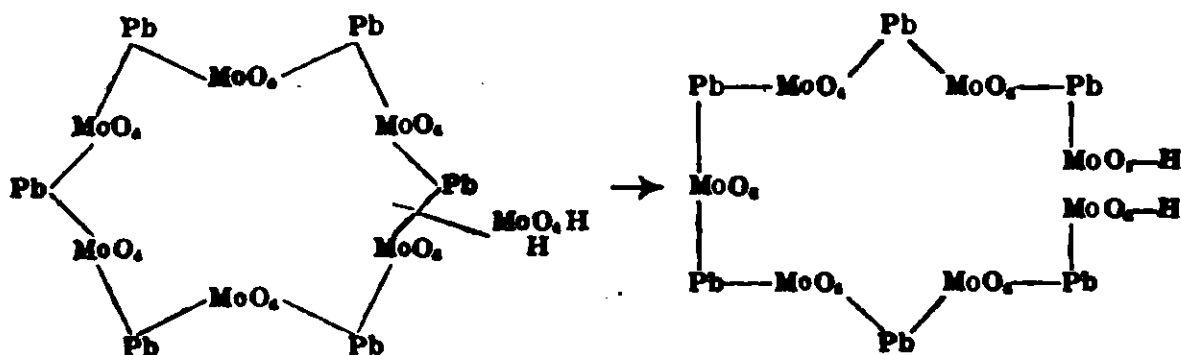
En milieu très fortement nitrique, pour les valeurs du pH comprises approximativement entre — 0,5 et — 0,9, il précipite un produit blanc assez soluble de formule $3 \text{MoO}_3, 2 \text{PbO}$. A partir de pH = — 1 environ il n'apparaît plus aucun précipité.

Les trois molybdates acides n'avaient pas été signalés.

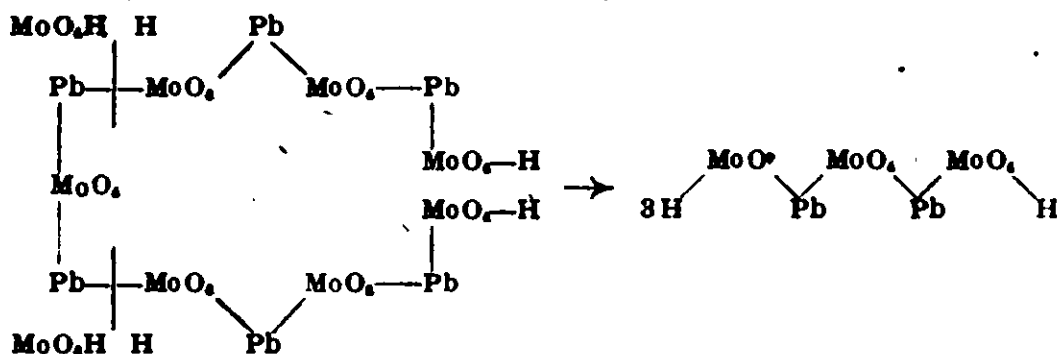
Conclusion. — La courbe représentant la composition des molybdates de plomb en fonction du pH du milieu liquide dans lequel ils ont pris naissance, se situe par rapport aux courbes similaires des alcalino-terreux de la manière que nous attendions d'après les hypothèses formulées dans une note précédente (*). Ces nouveaux résultats expérimentaux confirment donc notre façon de voir.

Les formules des sels obtenus semblent impliquer des constitutions moléculaires en chaînes; des décisions seraient produites par l'action d'ions provenant de molécules d'acide molybdique libérées de leurs sels quand le pH diminue; on est ainsi amené à envisager une structure cyclique hexagonale pour la molécule de molybdate normal.

Enfin, dans de longues limites de pH, la précipitation des molybdates de plomb est quantitative.



(*) CARRIÈRE et GUIVET, *Remarques sur la classification périodique des éléments supposée par des préparations par voie sèche ou humide*, communiqué à la Société Chimique de France en novembre 1948.



Inconvénients de l'emploi du soufre dit mouillable ou colloïdal;

par M. Henri GUITER.

L'Industrie fournit depuis quelques années à la viticulture des soufres mouillables en quantité croissante. Les réclames et modes d'emploi de ces produits soulignent qu'ils ont l'avantage de s'incorporer aux bouillies anticryptogamiques et, par conséquent, les frais de main-d'œuvre et de manutention se trouvent réduits : une seule opération remplace les deux traitements distincts d'aspergeage et de poudrage.

J'ai pu constater à ce mode opératoire deux inconvénients très graves — et je ne prétends d'ailleurs pas que ce soient les seuls :

1° Il y a possibilité d'inter-réactions entre le soufre mouillable et les produits auxquels on l'ajoute. Par exemple, dans la lutte contre l'oidium le mélange soufre mouillable-permanganate se détruit immédiatement, en donnant un précipité brunâtre d'oxydes manganiques, le deuxième terme oxydant le premier. La bouillie résultante est totalement inactive. Il en est de même pour le mélange soufre mouillable-sulfate de cuivre, le précipité formé est noir et dégage une odeur d'hydrogène sulfuré. Il s'est vraisemblablement formé du sulfure de cuivre;

2° Les appareils d'aspergeage ont été essentiellement prévus pour les bouillies cupriques; aussi, sont-ils en cuivre. Or ce métal est attaqué profondément par le soufre. D'un bât à sulfater, utilisé pour la projection du soufre mouillable, j'ai vu extraire une croûte très épaisse de sulfure de cuivre noir; les parois amincies finissent par se percer; l'on m'a montré plusieurs machines, dites à pression, mises hors d'usage de ce fait. Ce deuxième inconvénient paraît devoir s'opposer d'une façon absolue à l'emploi de ces produits.

Sur l'action de l'acide cyanhydrique sur la 2-décalone-trans;

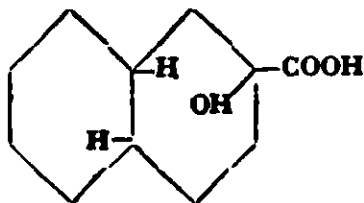
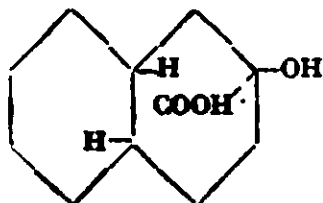
par M^{lle} Germaine CAUGUIL.

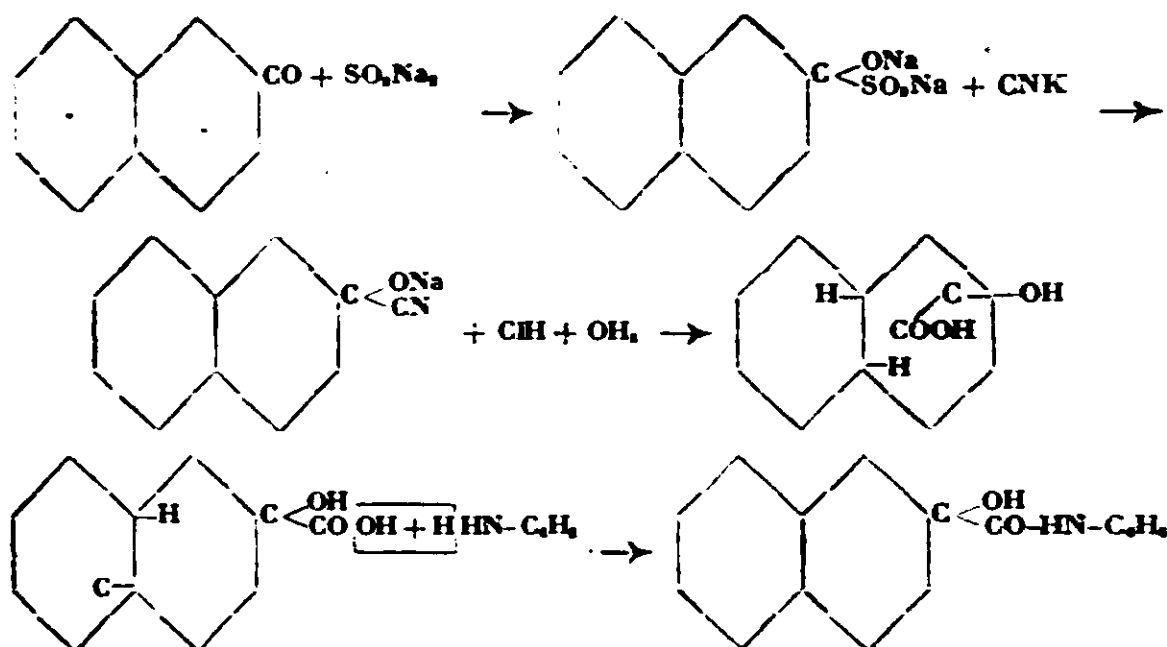
La combinaison bisulfittique de la décalone *trans* a été effectuée suivant les indications de LEROUX (C. R., 1905, 141, 46). Si l'on fait agir à froid une solution saturée de cyanure de potassium sur la combinaison bisulfittique de la 2-décalone *trans*, on constate, après agitation, l'apparition d'une couche huileuse constituée par la cyanhydrine qui a pris naissance. Cette dernière, traitée à 100° par l'acide chlorhydrique concentré, fournit après traitement approprié l'acide 2-décalol-2-carbonique.

Cette hydrolyse demande un temps assez long pour être complète. Finalement on isole, après traitement approprié, un solide qui, par cristallisations fractionnées dans le mélange éther et éther de pétrole, se sépare en deux corps purs : un F. = 130° et l'autre F. = 95°.

La réaction avec l'aniline donne les anillides F. = 178°, F. = 170°.

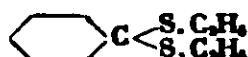
Le dosage alcalimétrique de ces composés, le dosage d'azote des anillides permettent de penser que l'on a obtenu les deux acides 2-décalol-2-carbonique stéréoisomères dérivés de la décalone *trans* que permet de prévoir la théorie.





Sur les cyclanones d'éthyl mercaptol ou cyclanones disulfure d'éthyle et leurs produits d'oxydation;
par M^{lle} Germaine CAUQUIL.

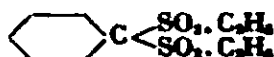
La condensation de la cyclohexanone et de l'éthyl mercaptan en présence de chlorure de zinc et sous action de l'acide chlorhydrique sec on obtient la cyclohexanone d'éthyl mercaptol :



Liquide, Eb₇₆₀ = 148°; $d_4^{20} = 1,002$; $n_D^{20} = 1,5122$.

RM trouvée 61,11 Calculé pour C₁₀H₁₈S₂ 61,56 S trouvé 4,74 Calculé 5.

L'oxydation de ce composé par la méthode MORAGAS et ITTHOFF (*Chimie et Industrie*, 1927, 17, 284) au permanganate de potassium à 5 0/0 maintenu légèrement acide en cours d'opération, donne la sulfone correspondante.



Solide, F = 147°-148°, après purification dans le mélange alcool méthylique et éther.

Une partie de ce travail faisait l'objet du pli cacheté n° 560 déposé en juillet 1931 à la Société Chimique de France. L'étude de toute une série de ces composés est en cours, notamment avec les cyclanones C₆, C₈ substitués et C₉.

Méthode physico-chimique de détermination de « l'eau liée » du sang;
par MM. P. CRISTOL et C. BENEZECH.

Les travaux de SOERENSEN et d'ADAIR et ROBINSON ont montré l'existence d'une eau liée aux protéides, proportionnelle à leur concentration. Nous indiquons ci-dessous le principe d'une méthode physico-chimique qui nous a permis d'obtenir dans le sang des résultats tout à fait comparables à ceux découlant des expériences de ces auteurs et à ceux que nous avons obtenus nous-mêmes par une méthode différente (*Bail. Soc. Chim.*, 1939, 6, 610 et 1939, 6, 1288).

Désignons par :

- V volume globulaire;
- S substance sèche;
- l volume d'eau osmotiquement libre;
- T volume d'eau totale;
- X volume d'eau liée.

Les grandeurs ci-dessus sont toutes rapportées aux globules d'un litre de sang. l représente donc la phase dispersante des globules; la phase dispersée sera représentée par :

$$A = V$$

L'eau liée est comprise dans cette phase dispersée qui représente donc la somme :
Eau liée + Substance sèche.

$$A = S + X \quad \text{ou} \quad X = A - S$$

Dans le sang normal on a le droit d'écrire : $l = V - A$ (1). Considérons un deuxième état du sang obtenu en remplaçant le sérum par une solution fortement hypertonique, on a alors un nouveau volume globulaire : $V' < V$ avec une quantité d'eau totale $T' < T$ et une quantité d'eau osmotiquement libre $l' < l$. Et comme la phase dispersée n'a pas varié, on peut écrire :

$$(2) \quad l' = V' - A$$

Les équations (1) et (2) divisées membre à membre permettent de calculer A :

$$A = \frac{V' l - V l'}{l - l'}$$

On sait, d'autre part, que si P et P' désignent les pressions osmotiques du liquide baignant les globules à l'état normal et dans la solution hypertonique, on a :

$$l = \frac{K}{P} \quad \text{et} \quad l' = \frac{K}{P'}$$

Dans ces conditions, l'expression A devient :

$$A = \frac{V' P' - V P}{P' - P}$$

On en déduit l'expression de l'eau libre du sang normal (plus exactement des globules d'un litre de sang) :

$$l = V - A = V - \frac{V' P' - V P}{P' - P} = \frac{P' (V' - V)}{P' - P}$$

d'où l'eau liée :

$$X = T - l = T - \frac{P' (V' - V)}{P' - P} \quad (I)$$

On peut donner une autre expression de X en remarquant que l'on a aussi bien : $X = T' - l'$. On obtient ainsi l'expression :

$$X = T' - \frac{P (V' - V)}{P' - P} \quad (II)$$

Enfin une troisième évaluation est possible grâce à la relation :

$$X = A' - S = \frac{V' P' - V P}{P' - P} - S \quad (III)$$

Dans les trois expressions données pour l'eau liée, toutes les grandeurs sont faciles à déterminer expérimentalement ; la pression osmotique a été évaluée par cryoscopie ou, ce qui est moins rigoureux, au moyen de la conductibilité électrique.

Il est facile de montrer que le calcul précédent est rationnel ; en effet, si on identifie les expressions (I) et (II) on arrive au résultat : $T - T' = V - V'$ qui exprime bien une identité car la diminution du volume globulaire est bien due à la diminution de l'eau totale ; quant à l'expression (III) elle permet de retrouver la formule (I) ou (II) selon que l'on remplace S par $V - T$ ou $V' - T'$.

Constantes de volatilité de quelques substances intéressant l'œnologie.

MM. JAULMES et TEXIER ont mesuré par la méthode de l'un d'eux la constante de volatilité à 100° de quelques substances très volatiles que l'on trouve dans les vins et qui jouent un rôle important dans leur constitution et leur saveur.

C = concentrations en millimoles par kg. Ces concentrations sont inférieures à la solubilité.

K = constante de volatilité en solution aqueuse.

K₁ = constante de volatilité en solution hydroalcoolique à 10°.

	Acétate d'éthyle	Propionate d'éthyle	Butyrate d'éthyle	Isovalérate d'éthyle
C =	2 à 7	3 à 7	1 à 5	1 à 4
K =	53	56	70	67
K ₁ =	50	58	77	67
	Lactate d'éthyle	Succinate neutre d'éthyle	Malate neutre d'éthyle	Oxalate neutre d'éthyle
C =	2 à 11	2	4 à 5	2
K =	3,5	5,8	3,5	2
K ₁ =	2,9	—	4	

	Ethanal	SO ₂ en solution aqueuse			SO ₂ en solution aqueuse + 35 0/0 SO ₄ H ₂		SO ₂ combiné à l'éthanal
C =	12 à 66	1 à 4	5 à 10	15 à 30	3 à 10	32 à 100	20
K =	50	20	30	47	57	64	
K ₁ =	30						

C = concentrations en millimoles par kg. Ces concentrations sont inférieures à la solubilité.

K = constante de volatilité en solution aqueuse.

K₁ = constante de volatilité en solution hydroalcoolique à 10°.

Malgré toutes les précautions prises, la précision relative de ces mesures ne dépasse pas 10 0/0.

Ces nombres permettent de calculer les quantités de ces substances entraînées par la vapeur dans différentes circonstances, ainsi que les quantités minima de liquide à distiller pour entraîner la totalité de ces substances.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 27 MARS 1943.

Présidence de M. J. LICHTENBERGER, Vice-Président.

Production fermentaire de l'alanine à partir de la cystéine; par Cl. FROMAGEOT et R. GRAND.

Les auteurs rappellent que les dosages respectifs d'hydrogène sulfuré produit, de la cystine formée et de la cystéine disparue, ont conduit à exprimer la désulfuration de la cystéine par la désulfurase hépatique, par l'équation :



Il était intéressant, pour confirmer la validité de cette équation, de doser de façon rigoureusement spécifique l'alanine éventuellement formée. Utilisant la méthode de dosage spécifique de l'alanine, précédemment mise au point par FROMAGEOT et HEITZ, les auteurs ont trouvé qu'il se produisait en effet, au cours de la réaction en question, une quantité d'alanine correspondant d'une façon très satisfaisante à l'équation ci-dessus. Toutefois, d'une façon générale, cette quantité d'alanine est légèrement supérieure à celle que l'on peut calculer à partir de l'hydrogène sulfuré apparu. Ce léger écart s'explique très facilement, par suite de l'existence d'une réaction secondaire spontanée, qui consiste en la réduction d'une certaine quantité de cystine par SH_2 , dont une fraction disparaît ainsi du milieu.

Sur les groupements actifs de la cystéinase de « *Bacillus subtilis* »; par Cl. FROMAGEOT et TCHEN PAU KIUN.

Continuant leurs investigations sur la désulfuration de la cystéine par différents microorganismes, les auteurs ont constaté que la désulfuration de la cystéine par « *Bacillus subtilis* » est inhibée par une série de réactifs caractéristiques de la fonction CO : hydroxylamine, hydrazine, semicarbazide, acide cyanhydrique; cette réaction est en outre fortement ralentie par la présence de lactate et de glycolate.

de sodium, et par l'alanine. Ces faits montrent la présence, dans la cystéinase de « *Bacillus subtilis* », de fonctions CO qui en constituent les groupes actifs, et de fonctions acides et basiques qui correspondent à des groupes activateurs. Il existe ainsi une certaine analogie de structure entre cette cystéinase bactérienne et la cystéine désulfurase des animaux supérieurs.

Perfectionnement à l'emploi du chlorure de palladium comme réactif de l'oxyde de carbone. Méthode rapide et très sensible de détection de ce gaz;
par MM. E. G. VOIRET et BONAIME.

Le chlorure de palladium est, avec l'anhydride iodique, le seul réactif pratiquement utilisé pour la détection simple de l'oxyde de carbone; mais chacun sait que leur utilisation nécessite certaines précautions pas toujours observées et que, même dans les meilleures conditions, leur sensibilité, même pour des volumes d'air traités importants, est très en-dessous de la limite toxique généralement fixée à des teneurs de l'ordre de 1/10.000.

La méthode spectroscopique à l'hémoglobine permet de déceler l'oxyde de carbone à des teneurs moindres allant de 1/20.000 à 1/100.000 selon les appareillages. Sa sensibilité apparente provient de la possibilité de faire passer un volume d'air important de 2 à 3 litres et d'en concentrer par suite l'oxyde de carbone contenu. Sa sensibilité réelle par contre, en poids de CO minimum, est relativement faible et ne dépasse guère 1/20 de mmg dans les conditions pratiques. Au surplus, il s'agit là d'une méthode de laboratoire longue et délicate qui ne permet pas des contrôles très nombreux.

Le perfectionnement, objet de cette communication, permet d'obtenir avec le chlorure de palladium, avec une régularité parfaite, des réactions nettes et indiscutables pour des quantités de CO de l'ordre de 1/300 à 1/500 de mmg seulement lorsqu'on opère avec des solutions, et, par utilisation de papiers réactifs préparés extemporanément, des réactions caractéristiques à des teneurs en CO ne dépassant pas 1/50.000 et peut-être moins avec certaines précautions. A la teneur de 1/10.000 la réaction demande moins de 1 minute; elle ne demande jamais plus de 3 à 4 minutes à des teneurs plus faibles.

L'appareillage nécessaire se réduit à 2 compte-gouttes et 1 tube à essai, ou 2 compte-gouttes et 1 carnet de papier spécial, selon le mode opératoire.

Principe. — Ce perfectionnement a consisté à ajouter à la solution de chlorure de palladium un absorbant de l'oxyde de carbone, en l'espèce le chlorure cuivreux chlorhydrique, la concentration en chlorure de palladium étant telle que la réduction de ce dernier par le chlorure cuivreux seul soit très lente, alors que, sous l'action combinée du CO et du chlorure cuivreux, elle se produit presque immédiatement.

Diverses expériences ont permis d'expliquer au moins en partie le mécanisme de la réaction :

1° Le chlorure cuivreux agit bien comme absorbant du CO. C'est donc le complexe CO-chlorure cuivreux qui produit la réduction, ou tout au moins la déclanche;

2° Le précipité formé en milieu liquide est constitué par un voculant d'hydroxyde cuivreux qui absorbe le palladium réduit. La réaction est ainsi infiniment plus nette qu'avec le chlorure de palladium utilisé seul, le palladium réduit restant alors en solution plus ou moins colloïdale teintée en gris jaune et peu sensible. Ici le précipité est noir et précipite rapidement;

3° Le mélange chlorure de palladium-chlorure cuivreux paraît d'autant plus sensible à l'oxyde de carbone que l'on se trouve plus près du point de réduction par le chlorure cuivreux seul. On règle à volonté ce point en augmentant la concentration de la solution de chlorure de palladium ou celle en chlorure cuivreux. En sens inverse, on diminue la sensibilité en tamponnant les solutions par l'acétate de soude, par exemple;

4° Il semble que la quantité de palladium réduit soit supérieure à celle correspondant au CO en présence, et il paraît qu'il se produit partiellement une réduction par entraînement. En particulier, il est probable que le chlorure cuivreux combiné passagèrement en CO prend lui-même part à la réduction, augmentant d'autant la sensibilité.

Les auteurs ont envisagé deux méthodes pratiques de détection du CO :

1° **En milieu liquide.** — a) **Réactifs.** — Chlorure de palladium à 0,5 pour mille. Solution de chlorure cuivreux préparé comme indiqué plus loin;

b) **Mode opératoire.** — Dans un tube à essai de 30 cm³ environ, introduire 2 cm³ de la solution de chlorure de palladium, 5 gouttes de chlorure cuivreux. Introduire l'air suspect et agiter fortement. Au bout de quelques instants la solution noircit, puis floccule en noir. On peut éventuellement renouveler l'atmosphère du tube;

b) **Sensibilité limite.** — De l'ordre de 1/500 de mmg de CO, soit une teneur de 1/20.000 dans un tube de 30 cm³ environ;

2° *Réaction sur papier.* Ce mode opératoire paraît être le plus pratique.

a) *Réactifs.* — Chlorure de palladium à 0,5 pour cent. Chlorure cuivreux comme précédemment. Papier-réactif : tremper des bandes de papier filtre dans une solution d'acétate de soude à 10 0/0 et faire sécher.

b) *Mode opératoire.* — Mouiller le papier d'une forte goutte de chlorure de palladium et le laisser diffuser. Faire ensuite 1 ou 2 touches très légères de la solution de chlorure cuivreux. Placer dans l'atmosphère suspecte. Auréole noire au bout de quelques instants autour de la touche de chlorure cuivreux.

c) *Sensibilité.* — De l'ordre de 1/50.000 au maximum en 3 ou 4 minutes. Pour des teneurs faibles il est bon de faire un essai témoin. La durée ne dépasse guère 1 minute jusqu'à 1/20.000.

Préparation de la solution de chlorure cuivreux. — Dans 10 parties d'eau dissoudre une partie de sulfate de cuivre, une partie de chlorure de sodium — ajouter une partie de cuivre en tournure ou même de cuivre réduit et 10 cm³ d'acide chlorhydrique — bouillir et compléter à 500 avec de l'eau.

N'utiliser la solution qu'au bout de plusieurs jours.

La conserver, bien entendu, en présence du cuivre et de l'oxydure de cuivre qui se forme. Il est bon de l'agiter de temps à autre. Elle s'améliore en vieillissant.

Pour l'usage, utiliser le liquide, même légèrement trouble.

Applications. — Les auteurs attirent l'attention sur l'intérêt considérable d'une réaction à la fois simple et très sensible de l'oxyde de carbone. Nombre d'intoxications graves sont dues non pas à des doses massives de CO, mais à des séjours prolongés dans des atmosphères contenant des teneurs même très faibles de CO que les méthodes connues ne permettent pas de déceler pratiquement ; et ces accidents sont souvent attribués à d'autres causes que la cause réelle. Or, les causes de contamination légère des atmosphères par le Co sont de plus en plus fréquentes avec l'élévation de la teneur du gaz en Co et le mauvais entretien actuel des canalisations ou des appareils de chauffage, enfin en cas de bombardement pour les multiples fissures légères que l'ébranlement des explosions peuvent provoquer dans les canalisations.

Au point de vue industriel, en dehors des sources habituelles, de Co dans les mines ou l'industrie, les auteurs attirent spécialement l'attention sur la nouvelle source importante d'accidents constituée par l'emploi massif de gazogènes et sur la nécessité qu'il y aurait d'en prévenir particulièrement les usagers et de contrôler systématiquement l'atmosphère des garages.

SÉANCE DU 21 MAI 1943.

Présidence de M. PRETTE, Président.

Sur un aminoalcool dérivant de la méthylhepténone naturelle.

MM. J. DÈUVRE et J. POIZAT ont appliqué la méthode d'amination de Leuckart à la méthylhepténone naturelle. A cet effet, ils chauffent, pendant plusieurs heures, vers 180°, un excès de formamide avec la cétone non saturée.

Le dérivé formylé qui en résulte est un composé liquide, Eb₁₁ = 153°, possédant encore une double liaison éthylénique; soumis à l'hydrolyse par ébullition avec l'acide ClH, il subit, en outre, une fixation d'eau sur la double liaison, et, après addition d'alcali, conduit à l'amino-alcool



Liquide incolore : Eb₁₁ = 111°-112° $d_4^{15} = 0,907$ $n_D^{15} = 1,4592$ Chlorhydrate, F = 150°

Par l'acétylation classique, il indique 97 0/0 pour le seul groupe hydroxyle, et par l'acétylation pyridinée, il montre 101 0/0 pour le seul groupe amino.

La structure de l'amino-alcool a été confirmée par son obtention selon le processus ci-après : la méthylhepténone, sous l'action de l'acide sulfurique à 35 0/0, fixe une molécule d'eau sur sa double liaison éthylénique, pour former le dérivé hydroxy. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$. Ce dernier composé est transformé en oxime, laquelle est réduite par le sodium et l'alcool : d'où il résulte un aminoalcool identique au précédent et formant un chlorhydrate fondant à 150°, et ne donnant pas lieu à une dépression par mélange.

Les auteurs se proposent de faire examiner les propriétés pharmacodynamiques de cet amino-alcool, et d'essayer d'étendre cette réaction à d'autres cétones éthyléniques.

Une partie de ces recherches a été effectuée avec l'aide de J. L. COURTOIS.

Sur la préparation synthétique de l'alloxane.

MM. MOREL et PERROT communiquent les résultats de leurs essais, en vue de la réalisation pratique de la *synthèse de l'alloxane* dont la préparation par cette voie peut devenir nécessaire, si l'on veut continuer à utiliser ce réactif, malgré que sa course naturelle qui est l'acide urique, risque de faire défaut.

Tandis que l'action de SH_2 ou celle de l'oxyde de plomb sur l'acide bibromobarbiturique, tandis que l'oxydation et l'hydrolyse de l'acide nitrosobarbiturique, tandis que la synthèse de l'acide urique à partir du méthyluracile obtenu par condensation de l'urée avec l'ester acétylacétique, ne leur ont donné que des rendements trop faibles, du reste conformes à ceux indiqués par les auteurs de ces réactions, pour être intéressants, l'oxydation par l'acide nitrique déjà signalée, mais sans renseignements quantitatifs en 1838, par WÖHLER et LIEBIG, de l'uramile ou acide aminobarbiturique, dont les *Organie Syntheses* (to. XII) publient un mode de préparation minutieusement exposé, leur a donné des rendements suffisants, qui ne sont pas inférieurs à 30 g pour 100 g d'acide barbiturique initial, en produit pur.

L'élimination complète de l'étain, ayant servi pour la réduction de l'acide nitro-en acide aminobarbiturique, et la purification de l'alloxane s'effectuent facilement par passage de celle-ci à l'état d'alloxanthine à l'aide d'un courant de SH_2 longuement prolongé, suivi d'une réoxydation par l'acide nitrique et des cristallisations d'usage.

Sur la précipitation du sulfate de baryum en présence de l'ion phosphorique;
par M. P. PIERRON.

Quand le sulfate de baryum est précipité d'une solution contenant l'ion phosphorique, il entraîne des quantités importantes de produits étrangers; la qualité de ces produits dépend des conditions dans lesquelles l'opération a été faite. Si le chlorure de baryum est ajouté en une seule fois, et s'est trouvé en excès pendant le dépôt du précipité, celui-ci contient un complexe sulfate de baryum-phosphate tribarytique. Si le sel de baryum est ajouté goutte à goutte, et dans certaines conditions, on a un complexe sulfate de baryum phosphate monobarytique.

Ces complexes sont capables de s'hydrolyser sous l'influence du milieu acide ambiant. On constate alors dans le produit entraîné par le précipité un défaut d'acide phosphorique par rapport au baryum.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 60. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « caroharodon carcharias »; par Pierre BAUDART (27.2.43).

V. — Séparation et constitution des acides eicosatriénoïque et docosatriénoïque $C_{22}H_{40}O_2$ et $C_{24}H_{40}O_2$.

1. Certaines fractions, laissées de côté, au cours des études précédentes (III, IV), et dont les caractéristiques se rapprochent de celles des acides $C_{22}H_{40}O_2$ et $C_{24}H_{40}O_2$, ont été jointes et traitées par une série de distillations fractionnées et de précipitations de savons de sodium dans l'acétone, jusqu'à obtention de produits dont la pureté permette une étude.

2.8. Les esters méthyliques ont été ozonisés. La décomposition aqueuse de l'ozonide a mis en évidence dans chaque cas, de l'acétaldéhyde, de l'anhydride carbonique, de l'acide subérique; avec de l'acide caproïque dans le cas de l'acide en C_{22} et caprylique dans celui de l'acide en C_{24} . Les quantités de ces produits et les conditions dans lesquelles ils se rencontrent permettent de donner les formules :

acide Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 eicosatriénoïque



acide Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 docosatriénoïque



Les acides gras triéthyléniques étudiés jusqu'à ce jour dans les huiles grasses comprennent le groupe des acides en C_{22} et l'acide hiragonique (1) en C_{24} . Les homologues supérieurs en C_{22} et C_{24} n'ont fait l'objet que d'hypothèses. Toyama et Tsuchiya considèrent la présence de l'acide $C_{22}H_{40}O_2$ comme des plus probables (2), et celle de l'acide $C_{24}H_{40}O_2$ comme possible (3) dans l'huile de sardines du Japon. Ces auteurs ont recherché les acides ci-dessus dans les savons de sodium solubles dans l'acétone, issus d'une première séparation sur l'huile initiale. Ils arrivent ainsi à des quantités si faibles des acides en question que leur présence n'a pu être établie avec certitude. Ici, nous avons opéré d'une manière à peu près analogue quant au mécanisme initial des opérations; mais, nous avons traité aussi les savons insolubles, et il semble bien que les acides triéthyléniques en C_{22} et C_{24} se trouvent presque en totalité dans ces derniers.

Les acides $C_{22}H_{40}O_2$ et $C_{24}H_{40}O_2$ ne paraissent donner que peu ou pas de bromures insolubles dans l'éther, ce qui, à notre avis, les fait échapper facilement à une étude sérieuse.

Nous avons étudié leur composition chimique par ozonisation de l'ester méthylique, suivant une méthode générale déjà utilisée avec les acides arachidonique, eicosadiénoïque et docosadiénoïque. Les produits d'oxydation mis en évidence ont été : acides acétique, subérique, aldéhyde éthylique et anhydride carbonique dans les deux cas, acide caproïque dans le cas de l'acide en C_{22} et caprylique dans celui de l'acide en C_{24} .

D'après les proportions respectives des produits d'oxydation, on peut donner les formules suivantes :

acide Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 eicosatriénoïque



et acide Δ 8 : 9, 11 : 12, 14 : 15 docosatriénoïque



On voit tout de suite un rapprochement entre ces formules et celles des acides diéthyléniques correspondants (IV) en Δ 11 : 12, 14 : 15; au cours de leur étude, nous avons déjà signalé la concordance systématique d'une double liaison avec les acides monoéthyléniques correspondants.

Si l'on veut forcer l'analogie avec la série des acides en C_{22} , on pourrait comparer les acides triéthyléniques en C_{22} et C_{24} avec l'acide γ -linoléique (4) ou Δ 6 : 7, 10 : 12 : 13 octadécatriénoïque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Séparation des eicosatriénoate et docosatriénoate de méthyle.

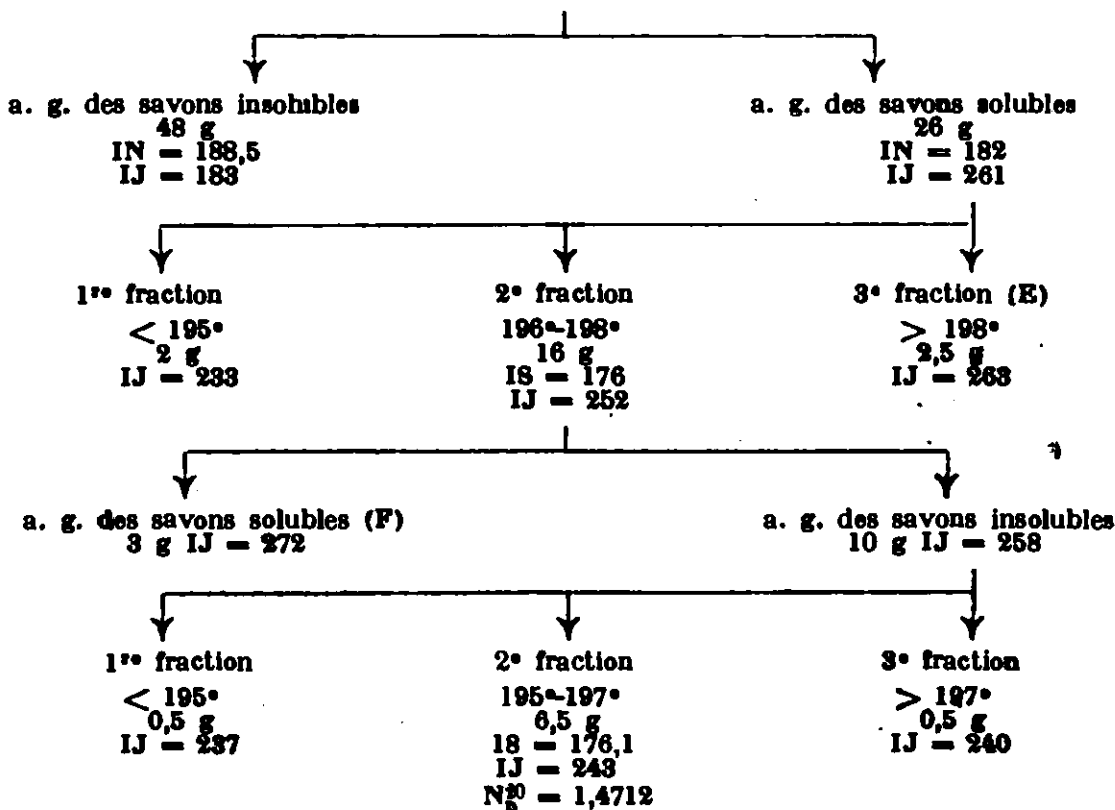
Toutes les fractions issues des séparations précédentes et dont les caractéristiques se rapprochaient des valeurs théoriques ont été jointes et transformées en esters méthyliques. Les 157 g d'esters ainsi obtenus ont été fractionnés par distillation sous 0,6-1 mm de Hg.

Fraction A	< 195°	33 g ind. de sap.	183,0 ind. d'iode	184
— B	195°-200°	43 g	174,2	221
— C	200°-205°	40 g	166,5	309
— D	< 205°	26 g	151,3	320

Les fractions A et B ont été jointes, saponifiées, les acides gras libérés, traités par précipitation des savons de sodium dans l'acétone. Les acides gras des savons solubles, transformés en esters méthyliques ont été fractionnés par distillation, etc. Le tableau suivant rend compte schématiquement de la suite des opérations.

TABLEAU I.

Fractions A et B



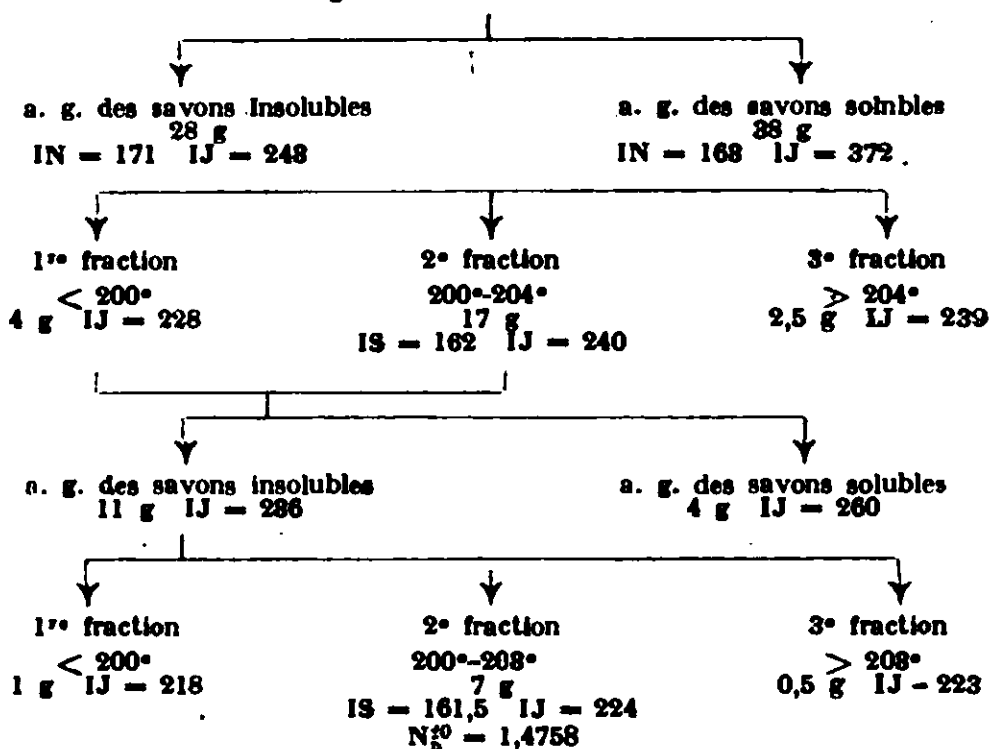
Les valeurs de la 2^e fraction sont assez voisines des valeurs théoriques de l'ester $C_{22}H_{42}O_2$ (IS = 175, IJ = 238). Par bromuration dans l'éther, 8 0/0 environ de bromures insolubles ont été obtenus; noircissant sans fondre vers 220°, teneur en Br : 66 0/0 (calculée pour $C_{22}H_{42}O_2Br_2$: 61 0/0, pour $C_{22}H_{40}O_2Br_2$: 67,8 0/0). Il semble que les bromures proviennent surtout de traces d'acides plus fortement insaturés (arachidonique).

Pour la séparation de l'acide en C_{22} , les fractions C, D, E, F précédentes ont été jointes. Les traitements ultérieurs sont à peu près analogues aux précédents. Ils sont schématisés dans le tableau II.

La 2^e fraction semble posséder une forte concentration en docosatriénoate de méthyle (valeurs théoriques IS = 160,8, IJ = 219). Par bromuration dans l'éther, 8 à 9 0/0 de bromures insolubles ont été obtenus, noircissant sans fondre vers 220°; teneur en Br : 67 0/0 (calculée pour $C_{22}H_{42}O_2Br_2$: 59 0/0 pour $C_{22}H_{40}O_2Br_2$: 65 8 0/0, ces bromures proviendraient donc d'acides fortement insaturés existant comme impuretés).

TABLEAU II.

a. g. des fractions C. D. E. F.



B. — Ozonisation de l'eicosatriénoate de méthyle.

4,8 g d'ester ont été ozonisés, puis décomposés, suivant une technique analogue à celle utilisée pour l'étude des acides $C_{20}H_{32}O_2$ et $C_{22}H_{34}O_2$ (IV), donnant ainsi des produits volatils (A), non volatils, solubles dans l'eau (B) et huileux (C).

Substances volatiles (A). — Après neutralisation par la soude du premier flacon absorbeur, les produits neutres et acides ont été séparés par distillation. Le distillat a donné une *p*-nitrophénylhydrazone fondant à 124°-125° seule ou mélangée à un échantillon pur de *p*-nitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde. Le résidu a fourni un ester *p*-bromophénacyle identifiable avec l'acétate de *p*-bromophénacyle. Les deux flacons à eau de baryte contenaient 4,2 g de carbonate de baryum (la quantité théorique maximum pour 2 groupes $=CHCH_2CH=$ serait 5,9 g).

Substances solubles (B) et huileuses (C). — L'ensemble de ces produits a été traité par une solution de soude jusqu'à alcalinité, puis oxydé par du permanganate. Après filtration et évaporation à sec en présence d'un excès de soude, le résidu a été acidifié et extrait à l'éther. Ce dernier, chassé par distillation, a abandonné un résidu qui a été divisé en substances solubles et insolubles dans l'éther de pétrole. Les substances solubles ont été fractionnées par distillation sous 20 mm de Hg.

1^{re} fraction < 100° 1,2 g ind. de neutr. 508
2^e — 100°-150° 0,73 g — 514

La 1^{re} fraction a été transformée en sel d'argent (Trouvé Ag: 65,1 0/0, calculé pour $C_{20}H_{32}O_2Ag$: 64,6 0/0) et en ester *p*-bromophénacyle (P. F. 84°-84,5°).

La 2^e fraction a également été transformée en sel d'argent (trouvé Ag: 47,8 0/0, calculé pour $C_{20}H_{32}O_2Ag$: 48,4 0/0) et en ester *p*-bromophénacyle (P. F. et P. F. mixte, 70°-71°).

Le résidu insoluble dans l'éther de pétrole a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle et dans l'eau. Les cristaux obtenus fondaient à 128°-139° et avaient un indice de neutralisation de 652 (acide subérique: IN = 644 F = 140°).

L'acide étudié contient donc les groupements $CH_2(CH_2)_8CH=2(=CHCH_2CH=)$ et $=CH(CH_2)_8COOH$.

C. — Ozonisation du docosatriénoate de méthyle.

5,5 g d'ester ont été ozonisés et les produits d'oxydation séparés comme précédemment en substances volatiles et fixes (B) et (C).

Substances volatiles (A). — traitées et identifiées exactement comme

dans le cas précédent. De l'acide et de l'aldéhyde acétique et 4,8 g de CO_2Ba ont été séparés.

Substances solubles (B) et huileuses (C). — Elles ont été oxydées par le permanganate en milieu alcalin et les produits d'oxydation séparés en solubles et insolubles dans l'éther de pétrole.

Les substances solubles, fractionnées par distillation, ont donné :

1 ^{re} fraction	< 100°	1,8 g ind. de neutr.	517
2° —	100°-150°	0,95 g —	408

La 1^{re} fraction était constituée principalement par de l'acide acétique (caractérisé par le sel d'Ag et l'ester *p*-bromophénacyle). La 2^e fraction a été transformée en sel de Ba (trouvé Ba : 32,0 0/0, calculé pour $(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_2)_2\text{Ba}$: 32,4 0/0) et en ester *p*-bromophénacyle (P. F. et P. F. mixte 65°-66°). La portion insoluble dans l'éther de pétrole, recristallisée dans l'acétate d'éthyle et dans l'eau, a fourni des cristaux fondant à 137°-138° et d'indice de neutralisation 648 (acide subérique IN = 644 P. F. = 140). On est donc en présence des groupements $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH} = 2(=\text{CHCH}_2\text{CH} =)$ et $=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

(1) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1929, 4, 83; 1935, 10, 192. — (2) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1935, 10, 241. — (3) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. of the Chem. Soc. Jap.*, 1935, 10, 433. — (4) EIBNER, WIDENMAYER et SCHILD, *Chem. Umschau*, 1927, 34, 312.

Institut technique supérieur
de la Chambre de Commerce de Marseille.
École de Chimie.

N° 61. — Sur les acides gras polyéthyléniques de l'huile de foie de « carcharodon carcharias » ; par M. Pierre BAUDART (27.2.43).

VI. — Séparation et constitution de l'acide docosatétrénoïque $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$.

1. Certaines fractions issues des travaux précédents (III, IV, V) et paraissant contenir l'acide étudié, ont été jointes. Par une série de séparations (distillations, précipitations de savons de sodium dans l'acétone) une fraction contenant à côté du docosatétrénoate de méthyle, 10 à 15 0/0 de clupanodone de méthyle a été isolée.

2° Cette fraction a été ozonisée; des acides acétique, propionique, succinique, subérique, carbonique; des aldéhydes éthylique et propylique ont été mis en évidence parmi les produits de décomposition. Certains d'entre eux pourraient provenir de l'acide clupanodonique (II); mais ils sont en plus grande quantité que ne le permettrait celle de cet acide mis en jeu. Il y a donc lieu de proposer simultanément trois formules d'acides docosatétrénoïques :

Δ 8 : 9, 12 : 13, 16 : 17, 20 : 21



Δ 8 : 9, 12 : 13, 16 : 17, 19 : 20



Δ 8 : 9, 12 : 13, 15 : 16, 19 : 20

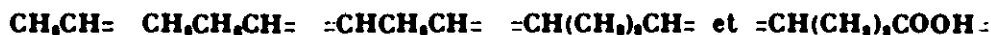


L'acide $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$ a été fréquemment signalé dans les huiles d'animaux marins, où il accompagne l'acide clupanodonique, notamment dans les huiles de cétacés (1), de requins et de raies (2), dans les huiles d'œufs de *squalus sucklii* (3). On l'a reconnu également dans les huiles d'alligator (4), dans la graisse de foie de bœuf (5) et même dans le règne végétal où Tsujimoto (6) l'aurait trouvé dans les huiles extraites de certaines algues : *sargassum sagamianum* et *laminaria japonica*.

Nous avons indiqué, dans un précédent travail, que l'huile de foie de *carcharodon carcharias* contenait 0,34 0/0 de cet acide. Jusqu'à présent, sa constitution ne paraît avoir fait l'objet d'aucune étude.

Nous avons pu isoler une fraction dont les caractéristiques se rapprochent sensiblement des valeurs théoriques. Cependant, nous n'avons pu éliminer totalement l'acide clupanodonique; il semble que la séparation de ces deux acides est particulièrement difficile. Tenant compte des diverses valeurs trouvées : indice d'iode, bromures insolubles, teneur en brome des bromures, on peut admettre grossièrement que la fraction étudiée contient 10 à 15 0/0 d'acide clupanodonique.

L'ozonisation a mis en évidence les produits suivants : acides acétique, propionique, succinique, subérique; aldéhydes éthylique et propylique; anhydride carbonique, ce qui rend possible l'existence des groupements :



On peut admettre que le gaz carbonique et le propaldéhyde proviendraient de la décomposition de l'acide clupanodonique, mais, il y a désaccord entre la quantité

présumée de cet acide et celle des produits d'oxydation trouvés. Il semble donc qu'il y ait 2 ou 3 formes possibles pour l'acide docosatétrénoïque, peut-être même ces formes existent-elles simultanément?



et si l'on tient compte de la constitution de l'acide clupanodonique

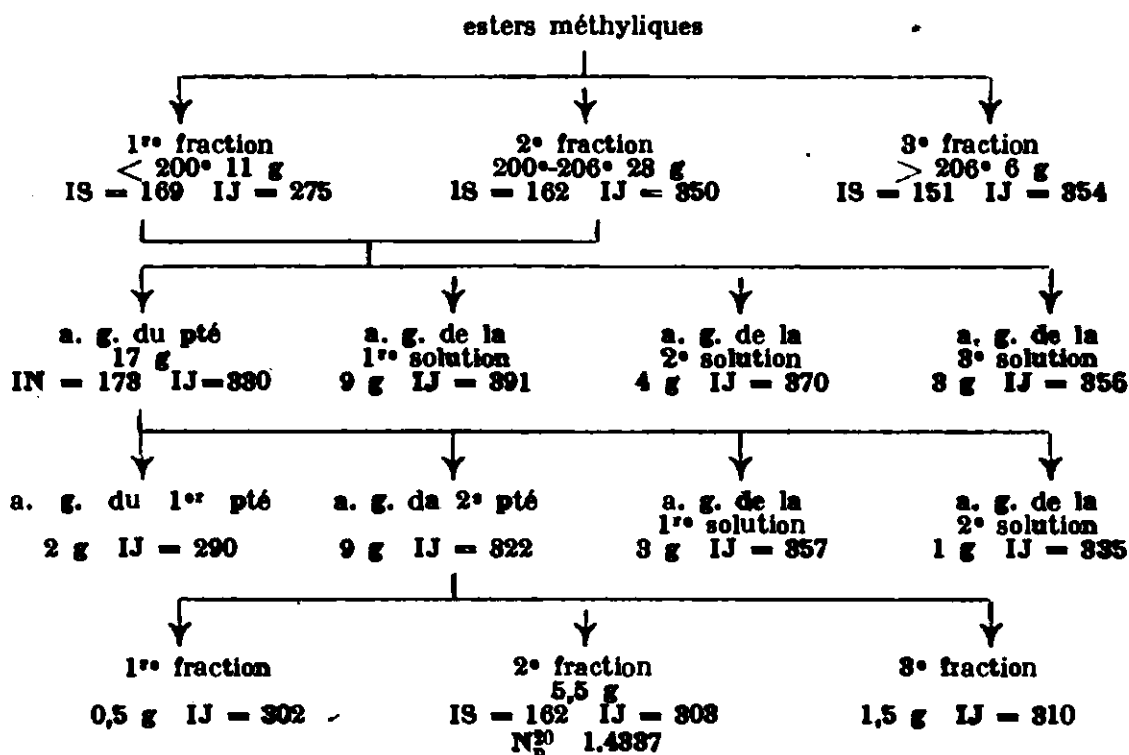


Une plus ample étude serait nécessaire pour fixer la constitution avec davantage de certitude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Séparation du docosatétrénoate de méthyle.

Toutes les fractions issues de travaux précédents et paraissant contenir l'acide étudié, ont été jointes, transformées en esters méthyliques et distillées. Les acides gras des deux premières fractions ont été traités par précipitation des savons de sodium dans l'acétone; les acides gras du précipité, à leur tour, ont été traités de la même manière, etc... Le tableau suivant schématise ces opérations:



La 2^e fraction contient du docosatétrénoate de méthyle (IS = 161,7 IJ = 294) souillé d'une certaine quantité d'acide clupanodonique. L'acide libéré donne 68 0/0 de bromures insolubles dans l'éther, noirissant sans fondre à 220°; teneur en brome, 67,1 0/0 (calculée pour $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}_2$, 65,8 0/0; pour $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}_{1.5}$, 70,7 0/0).

B. — Ozonisation de l'ester méthylique.

4,5 g d'ester ont été ozonisés par la méthode habituelle (III, IV, V) et les produits d'oxydation divisés en substances volatiles (A), solubles (B) et huileuses (C).

Substances volatiles (A). — Le contenu du 1^{er} flacon absorbant a été neutralisé exactement, puis distillé. Le résidu, transformé en ester *p*-bromophénacyle a montré la présence d'acide acétique. Le distillat n'a pu fournir de *p*-nitrophénylhydrazone caractéristique; traité par la diéthylamine et le nitroprussiate de soude, il donnait une coloration bleue intense, caractéristique de l'acétaldéhyde. Traité par la phénylhydrazine, il donnait une phénylhydrazone huileuse qui, chauffée vers 180° en présence de chlorure de zinc anhydre dégageait une forte odeur de scatol, caractéristique du propaldéhyde. Les flacons d'eau de baryte contenaient 0,9 g de CO_2Ba .

Substances solubles (B). — Elles ont été oxydées par le permanganate en milieu

olcalin et séparées en produits solubles et insolubles dans l'éther de pétrole. La portion soluble a été fractionnée par distillation.

1^{re} fraction < 150° 1,1 g ind. de neutr. 612

2^e fraction 150-200° 0,5 g — 860

La 1^{re} fraction a fourni un sel d'argent et un ester *p*-bromophénacyle identifi-
fiables avec ceux de l'acide acétique. La 2^e fraction a été transformée en sel d'argent
(trouvé Ag : 61,3 0/0 calculé pour $C_8H_5O_2Ag$: 64,6 0/0, pour $C_8H_5O_2Ag$: 59,7 0/0).
La portion insoluble dans l'éther de pétrole (3,3 g) recristallisée dans l'acétate
d'éthyle a donné des cristaux fondant à 180°-181° et d'indice de neutralisation 947,
identifiables avec l'acide succinique.

Substances huileuses (C). — Cette substance oxydée par le permanganate, sapo-
nifiée, recristallisée dans l'acétate d'éthyle et dans l'eau fondait à 137°-138° et
avait un indice de neutralisation de 650 (acide subérique : IN = 644 F = 140).

(1) TOYAMA, *Chem. Umschau*, 1924, 31, 221, 238; TOYAMA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*,
1926, 39, 531; TOYAMA et TSUCHIYA, *Chem. Umschau*, 1927, 34, 19; SUZUKI, *Proc. Imp.*
Acad. Tokyo, 1929, 5, 265. — (2) TOYAMA et TSUCHIYA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1927,
33, 116. — (3) ONO, *J. Agr. Chem. Soc. Jap.*, 1932, 9, 788. — (4) KOMAYASHI, *J. Soc. Chem.*
Ind. Jap., 1922, 25, 691. — (5) KIMURA, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1925, 28, 1366. —
(6) TSUJIMOTO, *Chem. Umschau*, 1925, 32, 125.

Institut technique supérieur
de la Chambre de Commerce de Marseille,
École de Chimie.

N° 62. — Évolution spontanée des solutions d'hypochlorites en fonction de la nature de la base et de la réactivité du milieu; par Paul PIERRON (22.12.42).

Lorsqu'on étudie parallèlement la vitesse d'évolution des hypochlorites de potassium,
de sodium et de lithium en solution, on constate qu'elle décroît fortement en passant du
premier au dernier; cette observation est valable, quelles que soient les conditions de tem-
pérature, de concentration, d'alcalinité ou d'acidité.

Ces faits en apparence contradictoires d'après certaines propriétés des hypochlorites
qui ont été rappelées s'expliquent parfaitement par la formation et l'action ultérieure de
peroxydes correspondants, formation qui est plus facile dans les solutions potassiques que
dans les solutions lithiniques.

L'action simultanément dégradante et oxydante de ces peroxydes sur l'hypochlorite
éclairc plusieurs phénomènes qui ont été observés et qui ne sauraient être expliqués autre-
ment.

On a cherché à déceler la présence de ces corps.

But de l'étude.

De très nombreuses recherches ont été faites sur la question de l'évolution
spontanée des solutions d'hypochlorites et on a précisé quelques-unes des causes
qui en sont responsables comme l'action de la lumière et des rayons ultra-violetts,
les catalyseurs; on a en outre observé l'influence marquée de la réactivité (acide
ou basique) de la solution sur ce phénomène, qui dans certains cas, y joue un
rôle accélérant très net. L'influence acide peut assez bien se justifier et elle fait
l'objet de plusieurs travaux dont les conclusions n'expliquent d'ailleurs pas tout
ce qu'on observe, comme je le montrerai.

Quant à l'influence de l'alcalinité, on s'est contenté de la noter, sans y apporter
d'éclaircissement.

Cette étude a été entreprise pour tenter de résoudre ce problème.

*Bibliographie sur la question de l'influence de la réactivité d'une solution d'hypo-
chlorite pure sur son évolution spontanée.* — A part une étude récente (1) complétée
en 1937 (2) déterminant l'influence sur la vitesse d'évolution de l'hypochlorite de
sodium de la concentration des ions oxhydrile, au voisinage de la neutralité, se
réduisant à l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{x^2}{C(OH)}$$

où x est la concentration en hypochlorite, on ne trouve que des résultats incomplets
et dépourvus de systématique.

La présence d'alcalis considérée autrefois (Balard (3), comme un agent stabili-
sant, est déjà notée par Gay-Lussac (4) comme un agent de décomposition à chaud
de l'hypochlorite de sodium.

Forster et Jorre (5) étudient d'une façon plus poussée cette action, mai-

chiffres fournis ne se rapportent qu'à des solutions diluées en hypochlorite et relativement faibles en soude (1 à 2 g 0/0).

Winteler (6), le premier, rechercha l'influence des fortes concentrations en alcalis sur la stabilité; il opère avec le chlorure de chaux. Mais ses études sont faites à l'ébullition; il constate qu'une solution de chlorure de chaux additionnée d'une forte quantité de soude se décompose à l'ébullition en chlorure et oxygène, sans former de chlorate.

Milleville (7) oriente ses recherches sur l'hypochlorite de potassium; cette étude se rapporte, il est vrai, à une faible concentration (0,2 molécule de KOH par l).

Enfin une série de travaux (8), dont certains assez récents, Dolch, Giordani, etc... se rapportent à la recherche de l'ordre de la réaction de la décomposition; en général, ils travaillent sur des solutions faiblement alcalines ou voisines de la neutralité.

Ces travaux portent donc surtout, comme on le voit, sur l'hypochlorite de sodium et de calcium; ils sont plus rares sur l'hypochlorite de potassium et à peu près inexistant sur celui de lithium.

Il est à noter aussi que l'examen de la quantité d'oxygène perdue au cours de la transformation de l'hypochlorite en chlorite n'a pour ainsi dire pas été étudiée.

Or, comme nous allons le montrer, c'est l'étude systématique de l'influence de l'alcalinité et de l'acidité, dans les plus larges limites et la détermination dans tous les cas de la perte d'oxygène subie par la substance avant d'atteindre le stade chlorate qui pourra nous fournir les renseignements nécessaires pour nous permettre de répondre à la question que nous nous sommes posée.

Cette étude ne présentera un intérêt que si les résultats sont établis pour les sels de potassium, de sodium et de lithium comparativement. Des études précédentes (9) nous ont en effet précisé des différences dans quelques-unes des propriétés de ces corps elles entrent en jeu dans l'évolution que nous étudions.

Théorie actuelle de l'évolution des hypochlorites.

Certains travaux, parmi lesquels ceux de Clarens (10) et de Kauffmann, ont montré que la transformation des hypochlorites en chlorate était bimoléculaire, la formation du chlorate étant due en somme à l'oxydation des ions hypochloreux par l'acide hypochloreux provenant de l'hydrolyse; cette oxydation passant par un stade intermédiaire : le chlorite.

On admet généralement que la perte d'oxygène est due à la décomposition spontanée de l'acide ou de l'anhydride hypochloreux libre.

Modifications et compléments apportés à cette manière de voir.

Cette manière de voir n'explique pas l'évolution des solutions très alcalinisées; il n'existe en elles qu'une très faible quantité d'acide hypochloreux libre; pourtant il se forme du chlorate rapidement et le dégagement d'oxygène est important, comme on le verra plus loin.

Or j'avais montré dans l'étude des propriétés des hypochlorites solides (9) et de l'action du chlore sur les oxydes métalliques (11) que les peroxydes étaient quelquefois capables de prendre naissance au détriment des hypochlorites en présence de l'anhydride hypochloreux quand celui-ci était à l'état naissant. L'expérience montrait d'ailleurs que cette formation était d'autant plus facile et fréquente que l'oxyde du métal était plus basique (chaleur de formation du peroxyde plus grande); elle était faible avec l'hypochlorite de potassium; plus rare avec celui de sodium, et inexistante avec celui de lithium. Dans l'attaque des oxydes par le chlore, j'avais montré qu'on obtenait toujours du peroxyde avec ONa, et OBa (chaleur de formation assez élevée) mais jamais avec OLi, OCa, OSr (chaleur de formation faible).

Il y a donc tout lieu de supposer qu'au processus généralement admis de l'évolution des hypochlorites, doit s'ajouter *dans certains cas* la formation du peroxyde, agissant après sa naissance comme un agent de décomposition des hypochlorites et probablement aussi comme un agent d'oxydation. Les études qui viennent d'être rappelées font tout au moins prévoir cette formation pour les liqueurs contenant de l'acide hypochloreux libre (Cl_2O).

Mais on peut rappeler aussi que la formation des peroxydes à partir des solutions d'hydroxydes alcalins et de corps oxydants est bien possible puisqu'elle est réalisée par ozonisation, avec facilité pour la potasse, plus de difficulté pour HONa et encore davantage pour HOLi (12).

Travaux effectués.

Nous avons étudié comparativement l'évolution de solutions d'hypochlorites de lithium, sodium, potassium pour des alcalinités et des acidités équimoléculaires définies, à température ordinaire et à 100°.

Comme dans l'échelle des chaleurs de formation des peroxydes, tant alcaline qu'alcalino-terreux, nous avons dans les trois alcalins les deux cas extrêmes (O_2K_2 : $Q = 22$ cal. O_2Li_2 : $Q = 7,9$ cal.) et un cas intermédiaire (O_2Na_2 : $Q = 19,3$ cal.); la comparaison des résultats obtenus pourra nous permettre de tirer des conclusions utiles.

Nous avons cherché dans les cas les plus favorables à déceler la présence des peroxydes.

Enfin nous avons précisé un cas d'auto-catalyse de décomposition, en liaison avec l'hypothèse que nous avons formée.

Conditions de nos expériences.

Nous avons opéré avec des produits purs, pour éliminer toute catalyse accidentelle : les hydroxydes alcalins ont été purifiés deux fois par dissolution dans l'alcool et dessiccation sous vide. Le chlore est préparé par action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate, passage dans deux flacons laveurs à eau, changée fréquemment.

Les solutions d'hypochlorite sont conservées dans des flacons de verre blanc, placés dans un endroit sombre.

Méthodes analytiques.

Les solutions à analyser peuvent contenir de l'hypochlorite, du chlorite, du chlorate, du peroxyde; tous ces corps sont évalués par une commune mesure : le pouvoir oxydant exprimé en centimètres cubes d'une liqueur réductrice dixième normale, convenablement choisie.

L'hypochlorite est dosé par une addition d'un volume déterminé d'une solution dixième normale d' As_2O_3 et dosage en retour par une solution titrée d'iode.

Chlorite : par addition d'une solution d'iodure de potassium acidifié par de l'acide chlorhydrique ou acétique dilué et titrage de l'iode par $S_2O_3Na_2$ N/10; on soustrait du chiffre trouvé le pouvoir oxydant de l'hypochlorite.

Chlorate : par chauffage à l'ébullition et à l'abri de l'air, avec un volume déterminé de SO_4Fe acide titré et dosage en retour par MnO_4K N/10; on soustrait de ce résultat le pouvoir oxydant de l'hypochlorite et du chlorite.

Peroxyde : sa recherche a été faite par une méthode que nous exposerons plus loin.

Perte d'oxygènes elle est mesurée par la différence entre le pouvoir oxydant total avant et après l'évolution.

Expériences effectuées.

1° Concentration. Nos essais ont été effectués pour deux concentrations différentes :

a) Forte concentration, qui est exprimée par le pouvoir oxydant de la solution : soit 42 pour 1 cm³ de liqueur;

b) Faible concentration : soit pouvoir oxydant = 10 pour 1 cm³ de liqueur;

2° Température : une série d'essais a été effectuée à la température du laboratoire (20°).

— une série a été faite à la température de 100°;

3° Échelle des alcalinités et des acidités.

Les différents points représentatifs des vitesses d'évolution et des pertes d'oxygène sont déterminés pour les conditions suivantes :

Alcalinités : elles sont obtenues en ajoutant à la liqueur neutre d'hypochlorite les quantités suivantes d'alcalis :

1) 0,071 molécule d'alcali pour 10 cm³ de liqueur (4 g HOK; 2,85 de HONa);

2) 0,047 mol. (2,6 HOK; 1,88 HONa; 1,13 HOLi pour 10 cm³ de liqueur);

3) 0,0178 mol. (1 g HOK; 0,71 HONa; 0,42 HOLi pour 10 cm³ de liqueur);

4) Neutralité.

Acidités : les acidités progressivement croissantes sont réalisées en ajoutant un poids déterminé d'acide borique à la liqueur neutre d'hypochlorite. La possibilité de mesurer pondéralement ce corps nous permettait d'obtenir un excès d'acidité très précis; et sa dissolution progressive nous assurait de la conservation totale de l'acide hypochloreux libéré puisque nous opérons dans des flacons bouchés émeri.

5) Acidité avec 0,050 g de BO_2H_3 pour 10 cm³; cela correspond à une libération d'acide hypochloreux d'un pouvoir oxydant maximum de 1,6;

6) 0,100 g de BO_2H_3 pour 10 cm³, ce qui correspond à un pouvoir oxydant maximum de 3,22 pour l'acide hypochloreux libéré;

7) 0,500 de BO_2H_3 (pouvoir oxydant maximum de l'acide hypochloreux libéré 16,6);

8) 1 g de BO_2H_3 par 10 cm^3 ; l'acide hypochloreux libéré ne pourra avoir un pouvoir oxydant dépassant 32,2.

Obtention des liqueurs d'hypochlorites exactement neutres.

— Pour les obtenir, je titre exactement une liqueur alcaline, j'en mesure un volume V que j'agite violemment avec un volume V_1 d'une liqueur de chlore dans le tétrachlorure de carbone.

— Je décompose la solution d'hypochlorite obtenue par addition d'un volume V_2 d'eau oxygénée dont j'ai mesuré exactement l'acidité.

— Je titre en retour l'alcalinité résiduaire de la solution basique en tenant compte de l'acidité du volume V_2 de la solution d'eau oxygénée ajoutée.

— La liqueur d'hypochlorite est préparée ensuite par agitation d'une certaine quantité de solution alcaline, avec le volume de solution de chlore la neutralisant exactement.

Résultats obtenus.

Pour obtenir des résultats suffisamment précis et comparatifs, les évolutions ont été suivies jusqu'à disparition de 80 0/0 de l'hypochlorite initial car en-dessous de cette teneur, la lenteur de la réaction risquait de laisser intervenir d'autres facteurs (variations de température, impureté du verre du flacon, etc.) et les résultats en ce qui concerne la durée d'évolution auraient été par trop imprécis.

Les nombreux dosages effectués pour suivre l'évolution jusqu'à disparition de 80 0/0 de l'hypochlorite initial, pour mesurer chaque fois l'hypochlorite décomposé et le chlorate apparu, ne seront pas rapportés ici pour ne pas charger l'exposé; ils ne feraient d'ailleurs que préciser les courbes d'évolution en fonction du temps et qui sont choses connues.

Je donnerai pour chaque cas les conclusions tirées de ces chiffres et qui sont :

— Le temps nécessaire pour atteindre la limite d'évolution que nous nous sommes fixée.

— La perte d'oxygène (différence entre le pouvoir oxydant total avant et après la transformation).

Ils sont rapportés dans les tableaux et les courbes qui suivent :

A. — Solutions d'hypochlorites à forte concentration.

a) Température ordinaire;

Réactivité	Durée de l'évolution en jours			Perte d'oxygène évaluée en 0/0 du pouvoir oxydant de l'hypochlorite initial		
	ClOK	ClONa	ClOLI	ClOK	ClONa	ClOLI
0,071 mol. d'alcali en excès pour 10 cm^3	18	40		60	19	
0,047 mol.	40	60	1M	38	12	5
0,0176 mol.	65	80	158	20	4	2,0
Neutralité	53	70	110	10	3	2
0 g 050 de BO_2H_3 p. 10 cm^3 ..	40	63	45	15	8	2,2
0 g 100 de BO_2H_3	31	45	80	18	12	2
0 g 500 —	8	18	24	37	22	1
1 g —	1	2	4	20	5	0

b) Température de 100°;

Réactivité	Durée de l'évolution en heures			Perte de pouvoir oxydant évalué en 0/0 de celui de l'hypochlorite initial		
	ClOK	ClONa	ClOLI	ClOK	ClONa	ClOLI
0,07 mol. en excès p. 10 cm^3 ..	2 h. 25	4 h.		50	40	11
0,047 mol.	4 h. 30	6 h. 10	8 h.	48	31	8,5
0,0176 mol.	5 h. 15	7 h.	0 h.	30	20	0
Neutralité	4 h. 10	5 h. 45	8 h. 10	58	42	4
0,050 de BO_2H_3 p. 10 cm^3 ..				01	48	14
0,100 de BO_2H_3	2 h.	3 h. 30	5 h.	52,8	51	40
0,500 —	35 min.	1 h. 20	2 h.	26	18	14
1 BO_2H_3				12,0	6,3	1

B. — Solutions d'hypochlorite à faible concentration.

Température ordinaire.

Réactivité	Perte de pouvoir oxydant évalué en 0/0 de celui de l'hypochlorite initial		
	ClOK	ClONa	ClOLi
0,071 mol. d'alcalis en excès dans 10 cm ³ de liqueur.....	50	42	18
0,067 mol.....	57,8	82	14
0,0178 mol.....	25	20	10
Neutralité.....	19	14,1	8,1
0,050 de BO ₂ H ₃			
0,100 —	15,8	10	4,1
0,500 —	0	4	1,1

Remarque.

Teneur en chlorite. — Le chlorite constitue l'étape intermédiaire dans la transformation de l'hypochlorite en chlorate. Comme les résultats précédents ont pour but de comparer les évolutions dans leur point extrême, c'est-à-dire passage du terme hypochlorite au terme chlorate, nous aurons des conclusions d'autant plus intéressantes que la présence du terme intermédiaire sera plus limitée.

Or l'analyse a montré son absence complète dans les solutions assez alcalines ou acides.

Au voisinage de la neutralité les solutions contenaient à la fin de l'évolution les proportions suivantes d'hypochlorite et de chlorite :

	ClOK		ClONa		ClOLi	
	Pr. oxyd. de ClOK	Pr. oxyd. de ClO ₂ K	Pr. oxyd. de ClONa	Pr. oxyd. de ClO ₂ Na	Pr. oxyd. de ClOLi	Pr. oxyd. de ClO ₂ Li
Sol. concentrées...	8,5	1,2	8,4	2,1	8,55	2,9
Solutions diluées..	8,2	0,75	2,1	0,85	2,3	1,0

Les solutions de lithium semblent être les plus riches en chlorite.

Discussion des résultats.

Ce qui est frappant dans ces résultats, c'est :

1° Tout d'abord la lenteur de l'évolution de l'hypochlorite de lithium, — toutes autres conditions étant les mêmes, — par rapport à celle du sel de sodium et surtout par rapport à celle du sel de potassium;

2° C'est la faible perte d'oxygène, malgré cette lenteur, subie par le sel de lithium, avant d'atteindre le stade chlorate, et cela, quelle que soit la température et la réactivité acide ou basique de la solution. Notons en effet que les courbes de perte d'oxygène de l'hypochlorite de lithium sont bien en dessous de celles de l'hypochlorite de sodium, lesquelles sont décalées dans le même sens par rapport à celles du composé de potassium;

3° Pour un même hypochlorite, et cela est particulièrement marqué dans le cas de celui de potasse, la perte d'oxygène qui est très faible en milieu neutre, augmente quand la teneur en alcali croît; cette observation est faite aussi bien quand on a opéré à froid qu'à chaud.

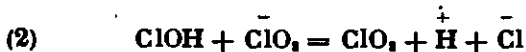
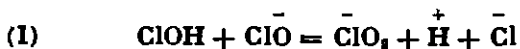
Il est intéressant de constater qu'elle passe par un maximum quand l'acidité augmente, pour devenir très faible si l'excès de chlore est assez fort. Ce maximum n'est pas visible avec l'hypochlorite de lithium à froid; mais il est très net quand on opère à chaud;

4° La chaleur (100°) influe sur l'évolution, évidemment en augmentant sa rapidité et la perte d'oxygène, comme le fait est connu, mais aussi en déplaçant l'allure des courbes de perte d'oxygène vers la gauche, en ce sens que le maximum de perte observé en milieu acide pourra être situé à la neutralité comme dans le cas de l'hypochlorite de potasse. Ce fait est probablement dû à l'hydrolyse plus forte du sel qui libère une quantité plus forte d'acide hypochloreux;

5° Il y a lieu de faire remarquer que si la présence d'alcali accélère fortement la vitesse de décomposition, comme on l'a fait remarquer plus haut, elle accélère en même temps fortement la formation de chlorate. Cette sorte de catalyse ne peut être expliquée que par les considérations qui suivent.

Explication de certains de ces résultats par la formation transitoire de peroxydes.

a) Il est évident que la théorie habituellement admise pour cette évolution, — qui suppose que l'acide hypochloreux libre oxyde les ions hypochloreux en ions chlorite et chlorate :



qui a permis à Kauffmann d'exprimer sa vitesse par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{x^2}{\text{C(OH)}}$$

expression qui montre que cette vitesse diminue quand la concentration en ions OH augmente, — est en opposition avec les faits, tout au moins à partir d'une certaine alcalinité;

b) Comme je le démontrerai plus loin, il se forme du peroxyde par oxydation de l'alcali en excès par l'hypochlorite; cette formation est d'autant plus forte qu'elle est plus exothermique, donc bien plus facile pour K_2O_2 que pour Li_2O_2 . — que l'alcali est plus concentré (par analogie avec leur formation par ozonisation qui ne se fait bien qu'en solution alcaline concentrée). Il est fort possible d'ailleurs que seule la partie de l'alcali non dissociée en ions soit susceptible d'être ainsi oxydée.

Nous aurons la réaction



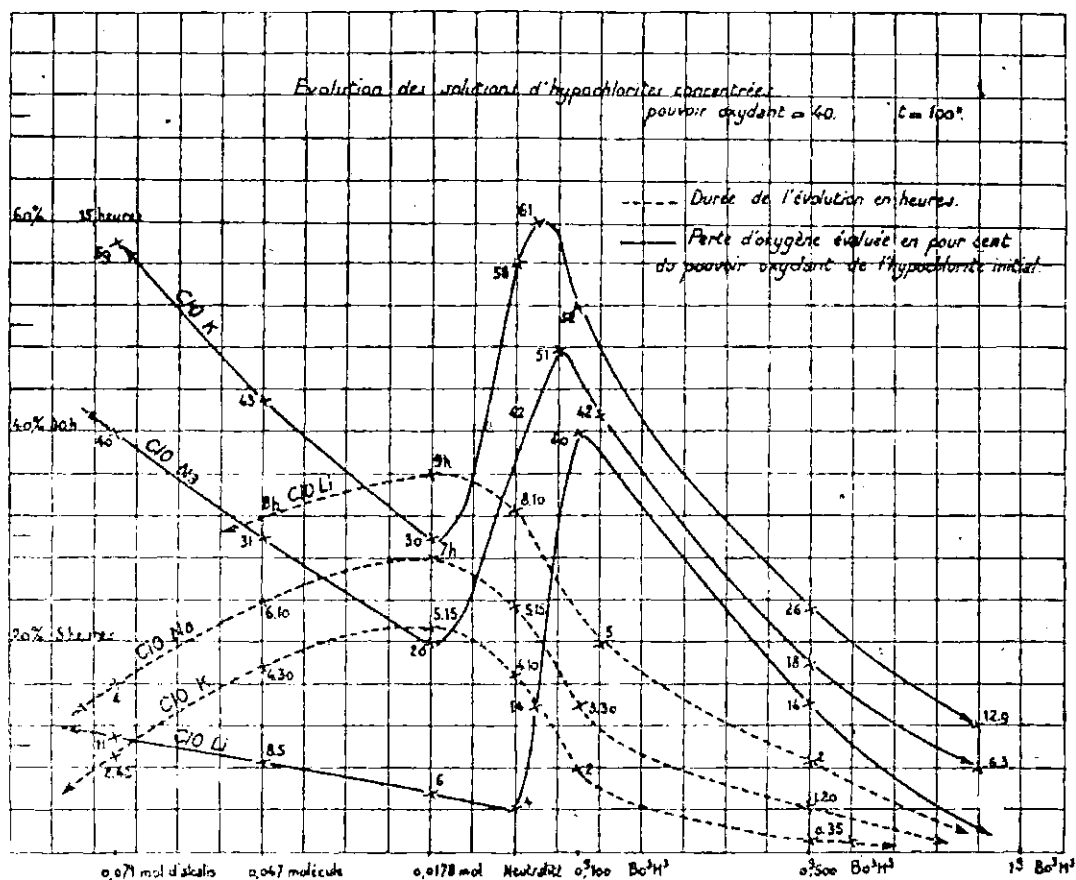
c) Une fois formé, le peroxyde provoque les deux réactions suivantes : il réagit sur une partie de l'hypochlorite en le réduisant :



— mais il en oxyde une autre partie :



Je fais remarquer qu'une action oxydante analogue des peroxydes à l'état naissant avait déjà été notée en milieu anhydre lors de l'étude de la catalyse de



la bromuration de ONa , par OPb . L'oxyde de plomb donne par bromisation du peroxyde O_2Pb : c'est lui qui oxyde en bromate l'hypobromite de sodium transitoirement formé dans l'attaque de ONa , par la vapeur de Brome (13);

d) D'après ceci, dans les solutions lithiniques dont le peroxyde, — peu exothermique, — se forme difficilement, l'évolution doit être plus lente que dans les solutions sodiques et potassiques, pour un même excès de base.

La perte d'oxygène subie avant la formation du chlorate, et qui est due à l'action du peroxyde sur l'hypochlorite, doit y être beaucoup plus faible que dans les solutions sodiques ou potassiques.

C'est bien ce qui résulte nettement de l'examen des courbes d'évolution à froid et à chaud des solutions d'hypochlorite concentrées et diluées;

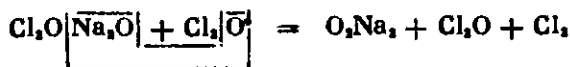
e) Dans les solutions acides, le peroxyde doit également prendre naissance et son action s'ajouter à celle de l'acide hypochloreux libre.

J'ai démontré dans une étude précédente (9) que l'oxydation des hypochlorites en chlorate par l'anhydride hypochloreux, très lente avec le sel de lithium, augmentait rapidement en passant au sel de sodium et de potassium.

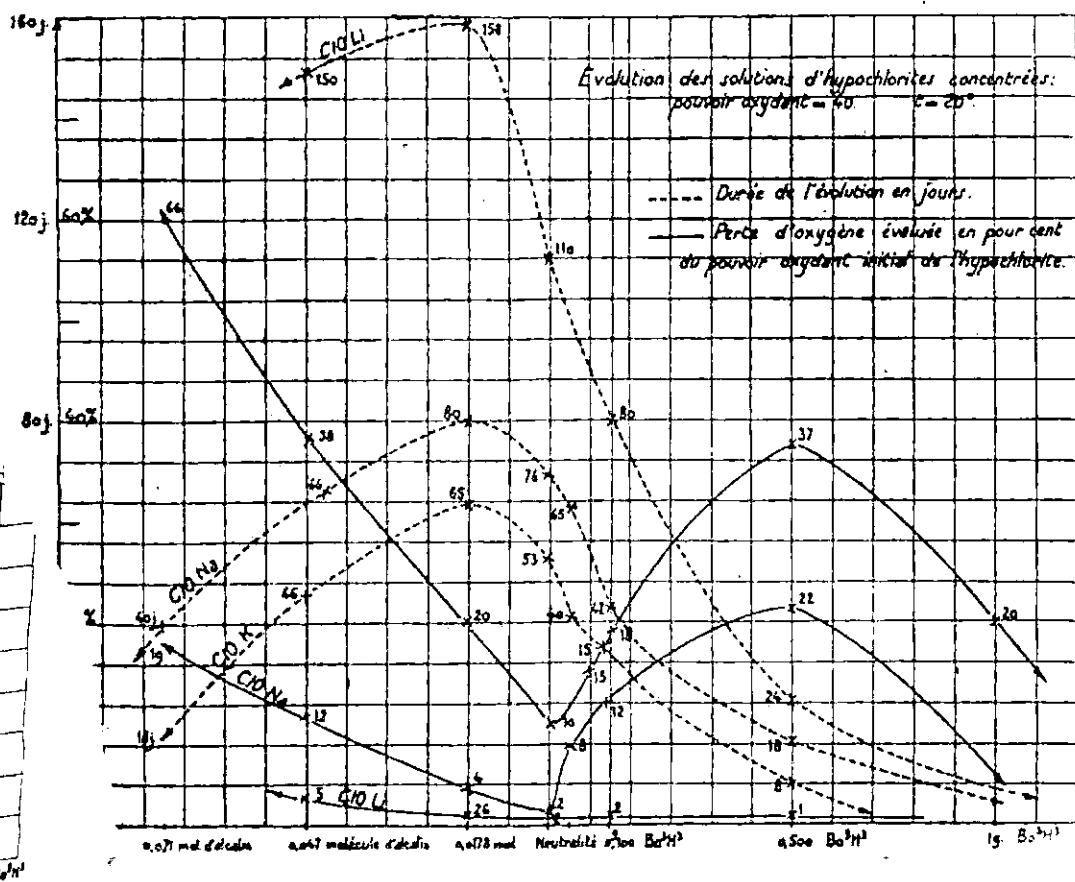
En admettant, comme on l'a fait jusqu'ici, que l'acide hypochloreux libre dans la solution est la seule cause de l'évolution; qu'il est à l'origine de la formation d'oxygène par sa décomposition spontanée, et de la formation de chlorate par son action oxydante sur l'hypochlorite, on devrait logiquement avoir une perte d'oxygène plus forte dans le cas où la formation du chlorate est difficile (lithium) puisque la décomposition spontanée de Cl_2O aura eu le temps d'être très avancée avant que le chlorate ne soit formé.

L'examen des courbes de perte d'oxygène en milieu acide montre une perte plus faible pour ClO Li et particulièrement en un point: elles présentent en effet un maximum en milieu légèrement acide. Or ce maximum est plus élevé pour les sels de K, plus bas pour ceux de Na et encore plus bas avec ceux de Li, évidemment, si l'évolution était due à ClOH libre, on aurait dû avoir le résultat inverse.

Comme le fait a été démontré en milieu anhydre (9), il est probable que Cl_2O réagit sur les molécules d'hypochlorite, d'après la réaction suivante,



en donnant du peroxyde. Mais comme pour l'oxydation des alcalis, on peut supposer que seules les molécules d'hypochlorite, non dissociées en ions et non hydrolysées sont capables de jouer ce rôle. Ceci expliquerait l'absence de maximum, et donc l'absence des réactions précédentes, dans les solutions peu concentrées en hypochlorite, où les molécules entières de ClONa ont disparu, soit par dissociation



en ions, soit par hydrolyse. En présence d'acide, le peroxyde doit avoir toutes les propriétés de l'eau oxygénée, et d'après les nombreux travaux (14) relatifs à l'étude des solutions diluées de H_2O_2 , il n'aura que des propriétés réductrices.

Recherche du peroxyde. — D'après les remarques que nous avons formulées plus haut, l'existence des peroxydes dans les solutions ne devraient être que transitoires; dès qu'ils se forment, ils devraient être immédiatement décomposés; nous avons cependant été amenés à les rechercher à la suite d'une observation particulière; c'est l'autocatalyse des hypochlorites en solution très alcaline et concentrée.

Une solution d'hypochlorite, dont l'évolution est en cours à l'instant t semble se décomposer plus vite qu'une solution neuve à cet instant, — le pouvoir oxydant étant le même; de plus, si on additionne une solution d'hypochlorite neuve d'une petite quantité d'une solution évoluée, la vitesse du mélange est plus grande que celle d'un témoin.

Ces observations n'ont pu être faites que sur des solutions concentrées, contenant un fort excès d'alcali.

Les essais sont conduits de la façon suivante :

10 cm³ d'une liqueur d'hypochlorite de potassium, dont le pouvoir oxydant mesuré par As_2O_3 , est égal à 30, sont placés dans un flacon A contenant 8 g de potasse; il y a dissolution, et l'évolution est rapide; quand le pouvoir oxydant est tombé à 8, j'ajoute de nouveau 10 cm³ de la liqueur mère : c'est la liqueur catalysée.

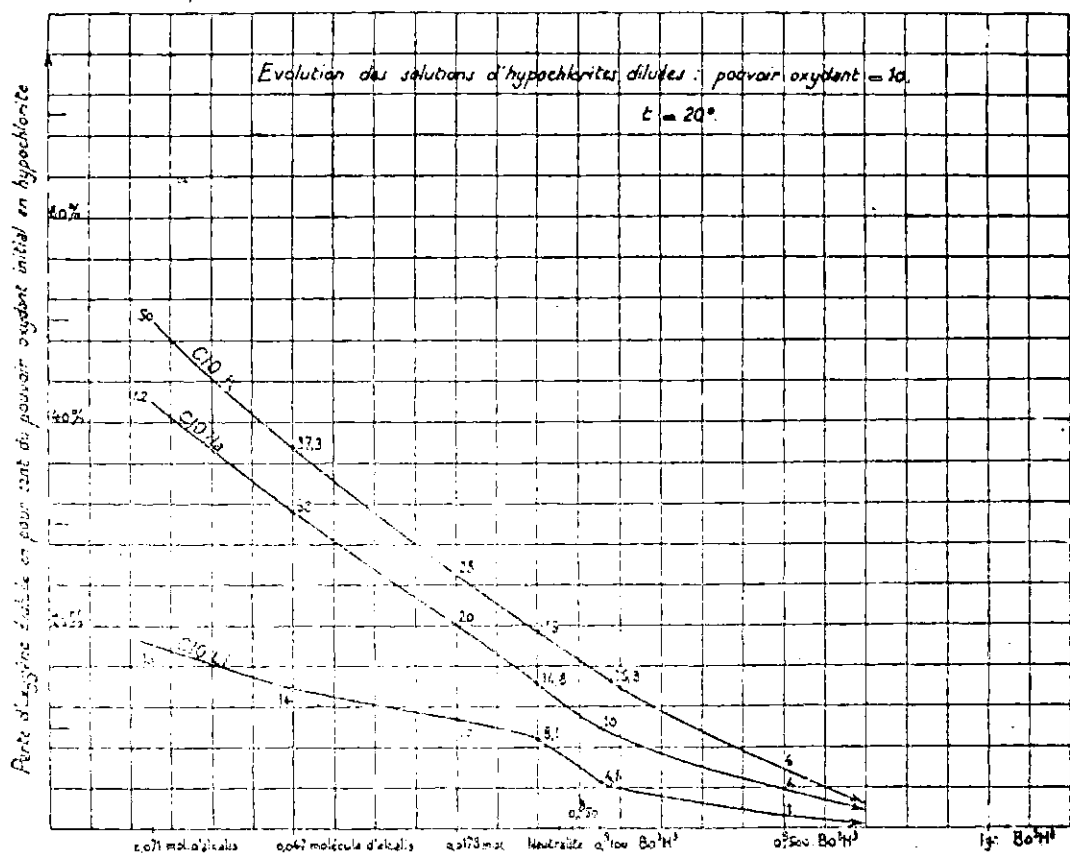
— En même temps, dans un flacon B, je dissous 8 g de **HOK** dans 10 cm³ d'eau et j'ajoute 10 cm³ de liqueur mère : j'obtiens la liqueur témoin.

— Notons que dans l'un et l'autre cas, l'alcalinité est rigoureusement la même; les teneurs de $ClNa$ et chlorate sont également les mêmes, car la saturation de ces sels, en présence d'alcali est atteinte.

— Nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée de l'évolution	Pouvoir oxydant par As_2O_3 de la liqueur catalysée	Pouvoir oxydant par As_2O_3 de l'essai
0 jours	19	15
6 —	15,9	14,1
9 —	14,2	13,6
15 —	12,3	12,5
20 —	9,3	10,6
22 —	8,5	10,4

Cet essai a été répété plusieurs fois dans les mêmes conditions et nous avons toujours constaté qu'entre le 14^e et le 17^e jour, la teneur en hypochlorite de l'essai devenait inférieure à celle du témoin.



Quand on diminue l'excès d'alcali, on constate toujours cette accélération de la vitesse d'évolution mais il faut plus longtemps pour que l'essai rattrape le témoin (avec 3 g de HOK, ce résultat est atteint au bout de 31 ou 32 jours seulement).

Quand la concentration en hypochlorite est plus faible, l'expérience devient beaucoup moins nette.

— Nous nous sommes demandés si cette catalyse n'était pas due à l'existence de peroxyde libre dans la liqueur A, ce dernier fut-il même en quantité très faible.

— Cette observation montre en tout cas que la vitesse d'évolution augmente avec le temps pour une concentration donnée : si ce fait ne ressort pas de l'examen des courbes en fonction du temps, c'est par suite de la baisse progressive de l'hypochlorite dans la solution.

Tentative de recherche de la présence de peroxyde dans les solutions d'hypochlorite pendant leur évolution.

A. — *Analyse quantitative.* — Elle a été faite de la manière suivante : si le peroxyde existe, son pouvoir oxydant est mesuré globalement avec celui de l'hypochlorite par addition de solution d'iodure de potassium et faible acidification par l'acide chlorhydrique ou acétique dilué et dosage de l'iode libéré par $S_2O_3Na_2$ N/10 (le chlorite dans les solutions très alcalines n'existe pas, comme nous l'avons vérifié). Supposons que ce pouvoir oxydant global soit PO_1 ; si je prélève une même quantité de liqueur de pouvoir oxydant PO_1 et ajoute de l'eau oxygénée en quantité telle que son pouvoir oxydant ait la même valeur PO_1 , je provoque un dégagement d'oxygène en détruisant l'hypochlorite; je mesure de nouveau le pouvoir oxydant du mélange : soit PO_2 .

Le pouvoir oxydant de l'hypochlorite de la solution est

$$\frac{2PO_1 - PO_2}{2} : \text{celui du peroxyde est } \frac{PO_2}{2}$$

Nous avons fait ces mesures sur des solutions d'hypochlorites de potasse et de soude très alcalinisées.

RÉSULTATS.

Ils sont donnés dans le tableau suivant :

Durée de 1 révol. en jours	HOK : 8 g par 10 cm ³		HOK : 4 g par 10 cm ³		HONa : 5 g 70 par 10 cm ³		HONa : 2 g 85 par 10 cm ³	
	PO de l'hypo- chlorite	PO du per- oxyde	PO de l'hypo- chlorite	PO du per- oxyde	PO de l'hypo- chlorite	PO du per- oxyde	PO de l'hypo- chlorite	PO du per- oxyde
0 jour	28	0	28	0	28	0	28	0
2 —	21	0	24,2	0	22,1	0	36,1	0
4 —	9,6	0,43	19,8	0	11,2	6,1	21,2	0
12 —	6,3	0,2	14,4	0,2	9,6	9,1	16,6	0

Les chiffres trouvés pour les peroxydes sont évidemment très faibles; ils ont néanmoins une valeur quantitative et montrent qu'il y a plus de peroxyde quand la quantité d'alcali est plus forte; que leur présence est plus nette dans le cas de la potasse que dans le cas de la soude.

B. — *Méthode qualitative.* — J'ai cherché à augmenter la valeur de ces résultats par voie qualitative, dans les cas où la méthode précédente m'avait donné des résultats positifs; pour cela, une petite quantité de la liqueur est diluée fortement avec de l'eau distillée et additionnée d'un peu de chlorure d'or; ce dernier est en effet décomposé en milieu alcalin par les peroxydes mais n'est pas attaqué par les hypochlorites. J'ai obtenu des résultats positifs avec l'hypochlorite de potasse additionné de 8 g de potasse et 5,70 g de $ClO Na$ additionné de 5,70 g de $HONa$.

Remarque.

Nous avons cherché à voir si l'addition de peroxyde ou d'eau oxygénée en quantité notable à une solution d'hypochlorite était capable d'en oxyder une partie en chlorate : ces essais ont été effectués à la pression ordinaire et sous pression de 100 kg d'oxygène : les résultats obtenus dans ces expériences ont toujours été négatifs.

Il est probable par conséquent que l'action oxydante n'a lieu que quand ces derniers se trouvent à l'état naissant et en quantité extrêmement faible.

Conclusions.

1° La stabilité des hypochlorites en solution va en croissant quand on passe du sel de potassium au sel de sodium et au sel de lithium.

Contrairement à ce qu'aurait pu faire prévoir la facilité avec laquelle ClOK s'oxyde pour se transformer en chlorate (par exemple par l'action à sec de Cl_2O) en comparaison de ClONa et surtout de ClOLi la perte d'oxygène subie pendant l'évolution spontanée des solutions de ces corps est plus grande pour le premier que pour le second, et que pour le troisième surtout;

2° Ces constatations sont parfaitement expliquées par la formation du peroxyde et par son action ultérieure : ces peroxydes se forment — en milieu alcalin, par oxydation des molécules alcalines non dissociées en ions, par l'hypochlorite;

— en milieu acide, par oxydation des molécules d'hypochlorite non dissociées et non hydrolysées par l'acide hypochloreux.

Après leur naissance, ces peroxydes jouent un double rôle : ils décomposent une partie de l'hypochlorite en chlorure et oxygène, et ils en oxydent une autre partie en chlorate.

Ces actions s'ajoutent — lorsqu'on opère en milieu quelque peu alcalin ou acide — à celle de l'acide hypochloreux libéré par l'hydrolyse; ce dernier n'est donc pas la seule cause de cette évolution et les études qui le supposent ont donc toute leur valeur en milieu neutre.

Ces actions sont seules capables d'expliquer l'évolution en milieu très fortement alcalin;

3° L'existence des peroxydes a été décelée par des méthodes qualitatives et quantitatives.

(1) H. KAUFFMANN, *Z. anorg. ch.*, 1924, 37, 364. — (2) A. STRAEL et A. BEROER, *Morals*, 1937, 70, 168-192. — (3) BALARD, *Ann. chim. phgs.* (2), 1834, 57, 299. — (4) GAY-LUSSAC, *C. B.*, 1842, 14, 947. — (5) FORSTER et JORRE, *J. pr. ch.* (2), 1899, 59, 60. — (6) WINTELNER, *Z. anorg. chem.*, 1902, 15, 777, 1902, 83, 185. — (7) MILLEVILLE, *Über die Vorgänge bei der umwandlung von Kallum hypochlorit losung. Dissert.*, Leipzig, 1901. — (8) DOLCE, *Dissert.*, Dresde, 1912, s. 87. — (9) P. PIERRON, *Bull.* (5), 1941, p. 660. — (10) CLARKE, *Thèse*, Toulouse, 1913. — (11) P. PIERRON, *Action du chlore sur les oxydes métalliques à la température ordinaire* (sous presse au Bulletin). — (12) BAEYER et VILLIGER, *Ber.*, 1902, 35, 3038; NAUSHOT et KAMSCHULTE, *Ber.*, 1907, 40, 4984. — (13) P. PIERRON, *Thèse*, Lyon, 1940. — (14) ARBOO, 2/1, p. 97.

N° 63. — Contribution à l'étude de l'essence de lavande; (28.1.43).

L'essence étudiée a été obtenue par distillation à la vapeur directe de plants de « *Lavandula Delphinensis* » cultivés dans notre propriété de Segriès, dans la région de Moustiers-Sainte-Marie, à 800 m d'altitude. Distillée aux environs du 15 août, cette essence a été obtenue avec un rendement de 1,2 0/0.

Ses caractères analytiques étaient les suivants :

D_{43}^{20}	= 0,8887	l/o	= 1,70
n_D^{20}	= 1,4640	l/l	= 1,94
Solubilité dans alcool à 70 0/0 = 17 v. très léger louche.			
Solubilité dans 75 0/0 = 3 v. sans louche			
I.A.	= 0,56		
I.E.	= 150,10		
I.E. après formylation à froid = 218,84			
Ethers 0/0	= 52,47		
Alcools libres	21,35		
totaux 62,46			
Phtalisation pyridinée = 4,6 0/0 en alcool PM = 154			
Indice de carbonyle = 11,74			

1. — Etude des portions solubles dans le bisulfite de sodium.

a) *Traitement au bisulfite.* — On a opéré sur une essence préalablement débarrassée des acides, phénols et bases. Ce traitement a été fait au moyen d'une solution de bisulfite de sodium à 5 0/0. Pour épuiser 40 kg d'essence on a utilisé 10 kg de cette solution. La durée de contact a été de 8 heures, température 20°. Après épuisements des solutions bisulfitiques à l'éther de pétrole, les aldéhydes ont été libérés au moyen d'une solution de carbonate de sodium à 10 0/0 en présence d'éther sulfurique (éther oxyde). Cette libération a été faite d'abord à température

(*) Mémoires provenant de l'ouverture d'un pli cacheté déposé par les établissements Chiris et ouvert sur leur demande à la date du 15 janvier 1943.

ordinaire, puis à 40/50°. Les solutions étherées ont été réunies et concentrées sous la pression atmosphérique.

On a obtenu ainsi : 80 g de portions solubles, soit 0,2 0/0 de l'essence.

b) *Etude*. — Ces portions ont été d'abord distillées sous la pression atmosphérique.

Les résultats suivants ont été obtenus :

- (1) $E_{b_{725}} = 45-87^\circ$ surtout $72-73^\circ$, 3 g $D_{15}^{20} = 0,820$; $n_D^{20} = 1,8856$; Indice de Br₂ = 0.
- (2) $E_{b_{725}} = 87-150^\circ$ surtout $130-150^\circ$, 4 g, $D_{15}^{20} = 0,831$; $n_D^{20} = 1,4023$.
- (8) $E_{b_{725}} > 150^\circ = 72^\circ$.

Fraction (1) : elle n'absorbe pas le brome. Elle a donné une semicarbazone assez soluble dans l'eau. $F = 77^\circ-78^\circ$.

Oxydée par le permanganate de potassium en milieu acide, elle a donné uniquement l'acide butyrique (identifié selon le microdosage de L. Klinc, *C. I.*, sept. 1937, p. 448).

La fraction (1) était donc uniquement constituée par l'aldéhyde *n*-butylique.

Fraction (2) : elle absorbe le brome. Le réactif de Schiff a donné une coloration bleu-violet, caractéristique d'une double liaison en $\alpha-\beta$ (Delaby, *Bull. Soc. Chim.*, t. 53, p. 302). Par cristallisations fractionnées des semicarbazones on a obtenu une semicarbazone fondant vers $173^\circ-174^\circ$ (alcool à 95 0/0) et une autre semicarbazone soluble dans l'alcool à 50 0/0 à chaud. $F = 112^\circ-113^\circ$.

La première était identique à celle de l'hexénal $\alpha-\beta$, la deuxième correspondait à celle de l'aldéhyde isovalérique. La 2,4-dinitrophénylhydrazine a donné deux phénylhydrazones, l'une fondant vers 138° (hexénal- $\alpha-\beta$) — cristaux rouges — insoluble dans l'alcool 95 0/0 à froid, l'autre $F = 123^\circ$ (aldéhyde isovalérique) — cristaux jaune-orangé — plus soluble.

Oxydation permanganique. — En milieu alcalin, on a caractérisé, outre l'acide isovalérique — ester *p*-bromo phénacyle P. F. 68° — les acides butyrique et oxalique (microdosage L. Klinc pour acide butyrique et méthode Paget et R. Berger (1) pour l'acide oxalique).

Cette fraction était donc constituée par l'aldéhyde isovalérique souillée de traces d'hexénal $\alpha-\beta$.

Fraction (3) : distillée sous 65 mm elle a donné les résultats suivants :

- | | | |
|-------|--|-------|
| (1 a) | $E_{b_{725}} = 70-90^\circ$; $n_D^{23.5} = 1,442$; $d_{15}^{25} = 0,841$ | 8 g. |
| (2 a) | $E_{b_{725}} = 90-100^\circ$; $n_D^{23.5} = 1,4592$ | 9 g. |
| (2 a) | $E_{b_{725}} = 100-120^\circ$; $n_D^{24.5} = 1,4695$ | 11 g. |
| (4 a) | $E_{b_{725}} > 120^\circ$. | |

La fraction (1 a) possède une odeur piquante et verte. L'indice de Br₂ indique la présence d'un corps non saturé. Le réactif de Schiff a donné une coloration bleu-violet caractéristique d'une double liaison en $\alpha-\beta$. La semicarbazone préparée comme précédemment, recristallisée dans l'alcool à 95° présentait un P. F. de $173^\circ-174^\circ$. La 2,4-dinitrophénylhydrazine — cristaux rouges — peu soluble dans l'alcool — fondait à 138° . L'oxydation permanganique en milieu alcalin a fourni uniquement les acides oxalique et butyrique.

Cette fraction était donc uniquement constituée par l'hexénal $\alpha-\beta$.

Fraction (2 a) : elle a été rectifiée sous 2 mm. On a obtenu :

- | | |
|---------|--|
| (1 a) I | $E_{b_{725}} = 42-44^\circ$ 6 g, $n_D^{21.5} = 1,4810$; $d_{15}^{25} 0,835$. |
| (2 a) I | $E_{b_{725}} = 45-65^\circ$ (principalement 50°) 2 g, $n_D^{21.5} = 1,4520$; $D_{15}^{25} = 0,8670$;
$\alpha_D = -2^\circ,40$. |
| (8 a) I | $E_{b_{725}} = 55-60^\circ$; $n_D^{21.5} = 1,464$. |

La fraction (1 a) I a donné une semicarbazone fondant vers 90° , après quelques cristallisations dans l'alcool dilué; ce point de fusion s'est fixé vers $98^\circ-100^\circ$. Par traitement de cette semicarbazone à l'acide oxalique et entraînement à la vapeur d'eau, on a régénéré l'aldéhyde qui possédait une odeur grasse semblable à celle de l'aldéhyde *n*-octylique. Par action de la 2,4-dinitrophénylhydrazine en milieu acétique, on a obtenu une hydrazone qui recristallisée dans l'alcool éthylique à 95 0/0 présentait un point de fusion voisin de 106° (Maq.), aiguilles jaunes.

Par mélange avec les dérivés de l'aldéhyde *n*-octylique, on n'a pas eu d'abaissement du point de fusion.

Fraction (2 a) I. — Par action du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium, on a séparé d'abord une semicarbazone fondant vers $98^\circ-100^\circ$

(identique à celle trouvée dans la fraction (1 a)1, puis une semicarbazone $F = 82^\circ$. Après de laborieuses cristallisations dans l'alcool à 50 0/0 puis enfin dans l'éther de pétrole, ce point de fusion s'est élevé à 84° - 85° . L'aldéhyde a été régénéré de cette semicarbazone par action de l'acide oxalique et entraînement à la vapeur d'eau. Son odeur rappelait celle d'un bon citronnellal. La 2.4-dinitrophénylhydrazine réagissant en milieu acétique à chaud, a donné un dérivé qui, après quelques cristallisations dans l'alcool à 95 0/0 accusait un point de fusion de 79° , identique à la 2.4-dinitrophénylhydrazone du citronnellal.

Enfin, on a traité 1 de cette fraction en solution dans l'alcool absolu par l'acide pyruvique et la β -naphthylamine. Après 3 heures d'ébullition à reflux, on a obtenu par refroidissement des cristaux jaunes présentant un P. F. de 200° à 215° . Ces cristaux ont été purifiés par dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; recristallisés dans l'alcool éthylique à 95 0/0 à chaud, le point de fusion s'est fixé à 227° .

Par mélange avec le dérivé β -naphto cinchoninique du citronnellal, il n'y a pas eu d'abaissement du P. F.

Cette fraction était donc constituée en majeure partie par du *l*-citronnellal souillé de traces d'aldéhyde *n*-octylique.

Fraction (3 a). — Cette fraction distillée sous 4 mm a donné les résultats suivants :

(1) a 2	$\text{Eb}_b = 60-65^\circ, n_D^{21.5} = 1,4635.$
(2) a 2	$\text{Eb}_b = 65-75^\circ, n_D^{21.5} = 1,4693, D_4^{15} = 0,910.$
(g) a 2	$\text{Eb}_b = 75-80^\circ, n_D^{21.5} = 1,479.$

La fraction (2) a 2 a donné avec le réactif de Schiff une coloration bleu violet, indiquant la présence d'une double liaison en α - β .

Traité par le chlorhydrate de semicarbazide, elle a donné un mélange de semicarbazone. On a reconnu à l'odeur la présence de traces de linalol. Par cristallisations successives dans l'alcool, une semicarbazone fondant vers 100° - 102° a été isolée; elle paraissait identique à celle de l'aldéhyde *n*-décylique.

Une autre opération sur 3 g de cette fraction a permis d'isoler une quantité assez importante de semicarbazone fondant vers 100° - 102° . Par traitement à l'acide oxalique et entraînement à la vapeur d'eau, on a obtenu l'aldéhyde pur. Cet aldéhyde — 0,6 g — a été oxydé par l'oxyde d'argent (NO_3Ag et baryte); l'acide obtenu traité d'une part 0,2 g par le bromure de *p*-bromo phénacyle, a donné un ester $F = 67^\circ$; d'autre part 0,3 g traité par le chlorure de thionyle et l'ammoniaque a donné un acide présentant un P. F. de 98° . Ces deux dérivés étaient identiques à ceux de l'acide *n*-décylique, ce qui démontre la présence de l'aldéhyde correspondant.

Enfin, on a encore isolé dans cette fraction une semicarbazone fondant à $163/164^\circ$. Cette semicarbazone a régénéré un aldéhyde à odeur de citral. Après traitement par l'acide pyruvique et le β -naphthylamine en milieu alcoolique, on a obtenu un dérivé β -naphtocinchoninique se présentant sous forme de petites aiguilles jaunes fondant vers $198/200^\circ$.

La 2.4 dinitrophénylhydrazone obtenue à partir de l'aldéhyde régénéré de sa semicarbazone présentait un P. F. 107° .

Tous ces dérivés étaient identiques à ceux de l' α -citral.

Fraction (4 a). — Cette fraction possédait un point d'ébullition sous 25 mm supérieur à 120° ; elle a été distillée sous 5 mm.

Les résultats obtenus étaient les suivants :

(1) a	$\text{Eb}_b = 85-90^\circ, 8 \text{ g}, n_D^{24.5} = 1,4825.$
(2) a	$\text{Eb}_b = 90-95^\circ, 4 \text{ g}, n_D^{24.5} = 1,4855.$
(3) a	$\text{Eb}_b > 95^\circ, 2 \text{ g}, n_D^{24.5} = 1,4888,$

La fraction (1) α , la plus importante a été rectifiée sous 2 mm; on a recueilli :

(1) a I	$\text{Eb}_b = 70^\circ, 1 \text{ g}, n_D^{22} = 1,4825.$
(2) a I	$\text{Eb}_b = 70-75^\circ, 5 \text{ g}, n_D^{22} = 1,4841; n_D \pm 0^\circ; D_4^{15} = 0,982.$
(3) a I	$\text{Eb}_b = 75-80^\circ, 1,5 \text{ g}, n_D^{22} = 1,4870.$

La fraction (2) α I possédait un indice de brome assez élevé. Elle colorait le réactif de Schiff. Par action du chlorhydrate de semicarbazide on a obtenu 2 semicarbazones, l'une fondant vers $200/202^\circ$, l'autre à 150° ; la semicarbazone P. F. $200/202^\circ$ était insoluble dans l'alcool 95 % à froid. Par cristallisations successives dans ce solvant, son point de fusion s'est élevé à $210/212^\circ$. Ce sont des paillettes blanches très brillantes. Par mélange avec la semicarbazone de l'aldéhyde cumique, il n'y a pas eu d'abaissement du point de fusion.

La semicarbazone $F = 150^\circ$ est plus soluble dans l'alcool à 95° que la précédente;

plusieurs cristallisations ont donné un P. F. voisin de 153°. La 2.4-dinitrophénylhydrazine a donné 2 phénylhydrazones qui ont été séparées en mettant à profit leurs solubilités différentes dans l'alcool éthylique. La dinitro-phénylhydrazone la plus insoluble se présentait sous forme de jolis cristaux rouges; recristallisée dans l'acide acétique, elle fondait à 240° et était identique au dérivé correspondant de l'aldéhyde cuminique. L'autre 2.4-dinitrophénylhydrazone, plus soluble que la précédente, accusait un point de fusion de 145°.

Cette fraction oxydée par le nitrate d'argent en présence de baryte a donné un mélange d'acides se présentant sous forme d'une huile épaisse incristallisable. Après traitement par le bromure de *p*-bromophénacyle, on a obtenu l'ester P. F. 121° correspondant à celui de l'acide cumminique.

Il faut encore ajouter à ces constituants aldéhydiques :

Le furfural, reconnu au moyen de la réaction du chlorhydrate d'aniline + aniline et le diacétyle pour lequel on a utilisé les trois méthodes suivantes :

1° Méthode de Prien, Baisse et Martin (*Annales des Falsifications et Fraudes*, avril 1936, p. 206). — Dans un tube à essai on verse 5 à 10 cm³ de solution à étudier, ajoute une pastille de HOK et chauffe à l'ébullition. On obtient en présence de diacétyle une coloration jaune brun stable, même après ébullition;

2° Méthode Prien, Baisse et Martin (*Annales des Falsifications*, avril 1936, p. 206). — Introduire dans un tube à essai 5 cm³ de solution. Ajouter 0.5 cm³ d'une solution aqueuse de phénylhydrazone à 1 0/0; laisser la réaction s'opérer à froid. Au bout de quelques minutes on obtient une coloration et une précipitation de cristaux dont on peut prendre le P. F.;

3° Méthode Vizern et Guilhot (*Annales Fals. et Fraudes*, 1932, t. 25, p. 459). — Distiller rapidement 50 g de corps à étudier + 20 cm³ alcool. Recueillir 20 cm³ de distillat, verser dans capsule et ajouter 1 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 0/0, 1,7 cm³ de soude N, puis 1 cm³ de sulfate de nickel à 1 0/0 et 0,6 cm³ CH₃CO₂H N versé goutte à goutte en agitant. Porter au bain-marie pour évaporer l'alcool. On obtient ainsi une zone rouge caractéristique.

Cette étude nous a donc permis de caractériser quelques nouveaux constituants aldéhydiques de l'essence de lavande; seul l'aldéhyde isovalérique avait été pressenti mais non identifié par les chimistes de la Maison Schimmel.

On peut admettre approximativement la composition suivante :

Portions solubles dans SO ₂ NaH	0/0 de l'essence 0,2
Furfural.....	Traces
Diacétyle.....	—
Aldéhyde <i>n</i> -butylique.....	0,01
Aldéhyde isovalérique.....	0,02
Hexenal- α . β	0,016
Aldéhyde <i>n</i> -octylique.....	0,03
Citronellal.....	0,016
Aldéhyde <i>n</i> -déoylique.....	0,028
Citral.....	0,016
Aldéhyde cuminique.....	0,028
Aldéhyde X.....	0,028

(Établissements Antoine CHIRAS, Grasse.)

II. — Etude des portions solubles dans une solution de soude.

A. — *Traitement à la soude.* — L'essence de lavande, débarrassée des bases, a été épuisée au moyen d'une solution de soude à 3 %; pour 40.000 g d'essence on a utilisé 10.000 g de cette solution; la durée de contact a été de 2 heures, température : 20°. Après décantation, on a lavé les eaux alcalines à l'éther de pétrole.

B. — *Etude.* — α -monophénols et lactones.

Les eaux alcalines obtenues précédemment ont été traitées par un courant d'anhydride carbonique jusqu'à excès de ce réactif. Après épuisement des eaux ainsi bicarbonatées à l'éther oxyde, les solutions éthérées ont été lavées, puis concentrées sous la pression atmosphérique.

On a obtenu 14 g de produits insolubles, soit 0,035 0/0 de l'essence. Une distillation sous 5 mm a fourni les résultats suivants :

- | | | |
|-----|------------------|--|
| (1) | Eb, jusqu'à 100° | 4 g, $n_D^{15} = 1,5110$. |
| (2) | Eb, = 100° | 2 g, $n_D^{15} = 1,5278$. |
| (3) | Eb, = 100-140° | 2 g, $n_D^{15} = 1,5418$. |
| (4) | Eb, > 140° | 6 g, corps solide cristallisant dans le réfrigérant. |

Fraction (1). — Elle a été rectifiée une deuxième fois sous 5 mm. Le cœur obtenu distillait vers 92°, il possédait les constantes suivantes :

$$D_{15}^{15} = 0,9873; n_D^{20} = 1,5103,$$

Le perchlorure de fer a donné une coloration rouge en milieu légèrement alcalin. Par action du chlorure de 3.5-dinitrobenzoyl en milieu chloroformique et en présence de pyridine, on a obtenu un ester présentant, après quelques cristallisations dans l'éther de pétrole, un point de fusion voisin de 115° (Maq.).

D'autre part, sur une autre partie de cette fraction, le dinitrochlorobenzène a donné un éther fondant vers 150°. On n'a pas réussi jusqu'à présent à déterminer la constitution de cette fraction.

Fraction (2). — Elle a été rectifiée sous 4 mm; la portion principale possédait les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,5251; D_4^{20} = 0,9782.$$

Par action de l'isocyanate de phényle, on a obtenu une phényluréthane dont le point de fusion, après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole s'est fixé à 105°-107° (Maq.). Par mélange avec la phényluréthane du thymol, il n'a pas été obtenu d'abaissement du point de fusion.

Enfin, par action du brome sur 0,5 g de cette portion en solution dans l'acide acétique, on a isolé un dérivé cristallisé fondant vers 55°. Ce qui démontre la présence du thymol.

Fraction (3). — Une rectification sous 4 mm a donné une portion principale distillant vers 122°. Elle possédait les constantes suivantes :

$$n_D^{20} = 1,5391; d_4^{20} = 1,0516.$$

Avec le perchlorure de fer en milieu légèrement alcalin, puis en milieu acide, on a obtenu les colorations caractéristiques de tous les dérivés renfermant un reste acide protocatéchique (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, t. 14, p. 958). Par action du chlorure de 3.5-dinitrobenzoyl, on a obtenu un ester fondant à 130°-131° (Maq.) (alcool). D'autre part, le benzoate de ce phénol, après quelques cristallisations dans l'éther de pétrole présentait un point de fusion voisin de 69°.

Tous ces dérivés étaient identiques à ceux de l'eugénol; on n'a pas obtenu d'abaissement du point de fusion par mélange.

Fraction (4). — Elle possédait un point d'ébullition supérieur ou égal à 140° sous 5 mm et se présentait sous forme de beaux cristaux, possédant une odeur intense semblable à celle de la coumarine. Après cristallisations dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther oxyde, leur point de fusion s'est fixé vers 68°; on n'a pas eu d'abaissement du point de fusion par mélange avec la coumarine.

L'indice de saponification a donné un poids moléculaire de 150.

L'éthylate de sodium (0,3 g de sodium et 6 cm³ d'alcool) réagissant à l'ébullition sur 1 g de ces cristaux a donné, après acidification, un acide fondant vers 205°-207°, identique à l'acide o-coumarique.

Cette fraction était donc uniquement constituée par de la coumarine.

β-acides.

(1) Acides insolubles.

Les eaux bicarbonatées provenant de la libération des monophénols ont été neutralisées au moyen d'une solution d'acide sulfurique à 5 0/0, puis épuisées à l'éther oxyde. Après concentration du solvant sous la pression atmosphérique, on a obtenu 26 g de produits, soit : 0,065 0/0 de l'essence initiale.

Ces produits ont été estérifiés au moyen de 200 g d'alcool éthylique à 96 0/0 en présence de 20 g d'acide sulfurique concentré. Après reflux pendant 5 heures, les esters obtenus ont été lavés à l'eau, puis au carbonate de sodium dilué jusqu'à neutralité. Les eaux carbonatées n'ont fourni que des traces de polyphénols ou acides phénols : masse brune incristallisable, qu'il nous a été impossible d'identifier. La partie insoluble dans le carbonate de sodium et contenant les esters des acides insolubles dans l'eau (peut-être aussi quelques lactones) a été distillée sous 80 mm. On a obtenu les résultats suivants :

$$(1) \quad \text{Eb., jusqu'à } 130^\circ, 2 \text{ g, } n_D^{20} = 1,4258.$$

$$(2) \quad \text{Eb., } > 130^\circ, 23 \text{ g.}$$

Fraction (1). — Cette portion a été rectifiée sous 10 mm; on a séparé les fractions suivantes :

$$(1) \text{ a} \quad - \text{Eb., } = 50-55^\circ, n_D^{20} = 1,410.$$

$$(2) \text{ a} \quad - \text{Eb., } = 50^\circ, D_4^{20} = 0,882; n_D^{20} = 1,4103; 1,5 \text{ g.}$$

$$(3) \text{ a} \quad - \text{Eb., } > 60^\circ, n_D^{20} = 1,4170.$$

Pour saponifier 0,509 de la portion (2)a il a fallu 6,6 cm³ de potasse alcoolique N/2, donc P. M. calculé : 150. Le bromure de p-bromophénacyle a donné un ester présentant un point de fusion de 72° (Maq.). L'anilide fondait à 95° (alcool dilué); tous ces dérivés étaient identiques à ceux de l'acide n-caproïque.

Fraction (2). — Rectifiée sous 5 mm, on a obtenu :

1 (2)	— Eb ₁ jusqu'à 105°	8 g, $n_D^{20} = 1,4551$.
2 (2)	— Eb ₂ = 115°	5 g, $n_D^{20} = 1,4785$.
8 (8)	— Eb ₃ > 127°	14 g, corps solide, P. F. 64-65°.

La fraction i (2) distillée sous 10 mm a fourni :

1 (2) .	— Eb ₁ = 95-115°;	$n_D^{20} = 1,4192$.
2 (2) .	— Eb ₂ = 115-130°; D ₁₅ = 0,868;	$n_D^{20} = 1,4278$; 1,6 g.
8 (2) .	— Eb ₃ > 180°;	$n_D^{20} = 1,4601$.

Pour saponifier 0,698 de la fraction 2 (2) il a fallu 7,2 cm³ de potasse alcoolique N/2, donc P. M. calculé : 192.

L'ester *p*-bromophénacyle fondait vers 68° (Maq.) — alcool —; l'amide accusait un P. F. de 98°. Par mélange avec les dérivés correspondants de l'acide caprique, on n'a pas eu d'abaissement du point de fusion.

Fraction 2 (2). — Le poids moléculaire de l'ester éthylique constituant cette portion a été calculé d'après son indice d'ester : pour saponifier 0,4756 de produit on a utilisé 4,8 cm³ de potasse alcoolique N/2, donc P. M. = 198. L'acide obtenu était une huile incristallisable à 0°; son indice de réfraction : $n_D^{12} = 1,5040$.

Cet acide n'a pas été, jusqu'à présent, identifié.

Fraction 3 (2). — Elle était constituée par un acide blanc fondant vers 65°; après quelques cristallisations dans un mélange d'éther de pétrole et d'éther oxyde, ce point de fusion s'est élevé à 67°-68°. On n'a pas obtenu d'abaissement par mélange avec la coumarine.

Dans les eaux-mères de cristallisation, après concentration du solvant, on a isolé une huile assez épaisse $n_D^{10} 1,5132$ possédant une fonction lactone. Le poids moléculaire trouvé a été de 181. On ne possédait pas une quantité suffisante de produit pour une identification précise.

(2) Acides solubles.

Les solutions acides, dans lesquelles les corps précédents étaient insolubles, ont été concentrées. Le distillat 6.630 g était légèrement acide; il a été neutralisé exactement et évaporé à sec. On a isolé ainsi les sels de potassium des acides solubles dans l'eau. Ces acides ont été estérifiés au moyen d'un grand excès d'alcool *n*-butylique 200 g et en présence de 10 g d'acide sulfurique employé comme catalyseur. Après lavages à l'eau et au carbonate de sodium dilué jusqu'à neutralité, ces esters ont été rectifiés sous la pression atmosphérique. On a obtenu les résultats suivants :

(1)	Eb. = 90-125° alcool <i>n</i> -butylique récupéré.
(2)	Eb. = 125-127°; $d_4^{15} = 0,882$; $n_D^{23} = 1,3970$; 2,4 g.
(3)	Eb. = 126-145°; $n_D^{23} = 1,4010$; 8,5 g.
(4)	Eb. = 145-165°; $n_D^{23} = 1,404$; D ₁₅ ¹⁵ = 0,8758; 1,9 g.
(5)	Eb. = 167-175°; $n_D^{23} = 1,4062$; D ₁₅ ¹⁵ = 0,8743; 0,52 g.

Fraction (2). — Pour saponifier 1,207 g de cette fraction on a utilisé 20,3 cm³ de potasse alcoolique N/2; donc P. M. = 118,9 (P. M. de l'acétate de butyle : 116). Le bromure de *p*-bromophénacyle a donné un ester fondant, après cristallisations dans l'alcool à 50 0/0, vers 84°. L'ester phénylphénacyle présentait un point de fusion de 111° (Maq.). Par mélange avec les dérivés correspondants de l'acide acétique, on n'a pas eu d'abaissement du point de fusion.

Cette fraction était donc uniquement constituée par l'acétate de *n*-butyle.

Fraction (4). — Indice de saponification : on a opéré sur 1,304 g de produit; il a fallu 17,7 cm³ de potasse alcoolique N/2; donc P. M. calculé d'après I. S = 147 (P. M. du butyrate de *n*-butyle = 144). Sur le liquide provenant de la saponification précédente on a fait, d'une part, l'ester *p*-bromophénacyle, P. F. 63° (recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole + éther oxyde), d'autre part, on a libéré l'acide, puis identifié l'acide butyrique au moyen du microdosage L. Kline (Ch. Ind., sept. 1937, p. 448).

Fraction (5). — Indice de saponification. Pour 0,5184 g de cette portion il a fallu 6,6 cm³ de potasse N/2, donc P. M. = 157 (P. M. valérienat de butyle : 158). L'ester *p*-bromophénacyle fondait vers 68° (Maq.); par mélange avec le dérivé correspondant de l'acide isovalérique, il n'y a pas eu d'abaissement du point de fusion.

Cette étude nous a permis de caractériser quelques nouveaux constituants de l'essence de lavande solubles dans une solution de soude à 3 0/0.

On peut admettre approximativement la composition suivante :

Acide acétique.....	0,008 0/0
Acide n-butyrique.....	0,002
Acide isovalérique.....	0,0007
Acide caproïque.....	0,0037
Acide caprique.....	0,0025
Acide X n 12 1,5040.....	0,01
Lactone PM 181.....	0,01
Coumarine.....	0,04
Phénol X.....	0,01
Thymol.....	0,005
Eugénol.....	0,005

(Travail exécuté dans les Laboratoires
de Recherches des Établissements An-
toine CHAIX, à Grasse (Alpes-Maritimes).)

**N° 64. — Sur les acides camphane carboniques (1);
par MM. Gustave VAVON et Charlas RIVIÈRE (26.3.43).**

Le magnésien du chlorhydrate de pinène d'Alep est constitué de deux formes simples bornylique R Mg Cl, isobornylique R' Mg Cl et d'une forme double R Mg R'. Le gaz carbonique se fixe d'abord sur R Mg Cl en donnant un acide droit, puis sur R Mg R' et R' Mg Cl en donnant un acide gauche.

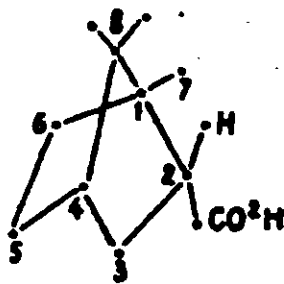
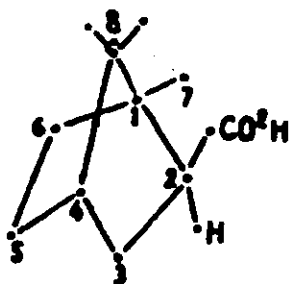
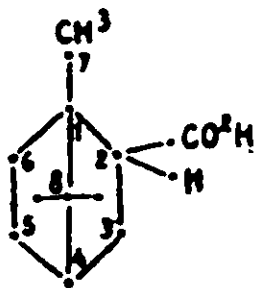
L'action du bromure d'allyle est également sélective, ce qui permet d'éliminer R Mg Cl sous forme d'allylcamphane et de carbonater le résidu. On obtient ainsi un acide fortement gauche qui, purifié par cristallisation fond à 76°-76°5; $[\alpha]_{D}^{25} = -45^{\circ}7$.

L'acide droit obtenu en tête de carbonatation $[\alpha]_{D}^{25} = +12^{\circ}$ fond mal F = 78-79°. C'est un mélange de 2 isomères F = 75-76° $[\alpha]_{D}^{25} = +7^{\circ}4$, F = 81° $[\alpha]_{D}^{25} = +16^{\circ}$ qui conservent leur pouvoir rotatoire par dissolution dans les solvants neutres ou dans la soude.

On a ainsi 3 isomères là où les formules classiques en laissent prévoir 2 (1 bornylique et 1 isobornylique). On peut interpréter cette isomérisie supplémentaire par un empêchement stérique à la libre rotation de CO₂H autour de la valence qui le relie au cycle.

Les acides camphane 2 carboniques ont été étudiés par de nombreux chimistes : Houben et ses collaborateurs (2 à 5), Barbier et Grignard (6), les préparent en carbonatant le magnésien du chlorhydrate de pinène, Zelinsky (7) celui de l'iodure de bornyle, Houben et Dörscher (8) oxydent l'aldéhyde camphane carbonique, Bousset et M^{lle} Vaugin (9) le camphane carbinol, Rupe et Hirschmann (10) l'acétylcamphane, Bredt et Perkin (11) puis Passerini (12) réduisent l'acide bornylène-carbonique, Grignard et Bellet (13) hydrolysent le nitrile camphane carbonique.

Malgré ces multiples travaux, la stéréochimie de ces acides n'a pas été élucidée et dans aucun mémoire on ne trouve décrit le couple d'acides auquel conduisent les formules classiques, c'est-à-dire les isomères bornylique et isobornylique, où CO₂H est en *trans* par rapport au pont dans l'un, en *cis* dans l'autre, chacun de ces isomères existant d'ailleurs sous forme droite et gauche.



Nous avons repris l'étude de cette question. Nous donnerons successivement les résultats obtenus sur la carbonatation du magnésien, du chlorhydrate de pinène, puis les propriétés des acides formés, de leurs dérivés et leur représentation dans l'espace.

(1) Les premiers résultats de ce travail ont fait l'objet de deux notes aux C. R. G. VAVON et C. RIVIÈRE, 1941, 812, 1016 et 1943, 215, 000. — (2) HOUBEN et KESSELKAUL, *Ber.*, 1902, 35, 3695. — (3) HOUBEN, *Ber.*, 1905, 38, 3796. — (4) HOUBEN et WILLPROTH, *Ber.*, 1913, 46, 2283. — (5) HOUBEN et WILLPROTH, *Ber.*, 1913, 46, 2530. — (6) BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, 15, 26. — (7) ZELINSKY, *Ber.*, 1902, 35, 4415. — (8) HOUBEN et DÖRSCHER, *Ber.*, 1910, 43, 3435. — (9) BOUSSET et M^{lle} VAUGIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 999. — (10) RUPE et HIRSCHMANN, *Helv. Ch. Act.*, 1928, 11, 1180. — (11) BREDET et PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1913, 108, 2182. — (12) PASSERINI, *Gaz. Ch. Ital.*, 1924, 54, 540. — (13) GRIGNARD et BELLET, *C. B.*, 1912, 153, 46.

Action de CO₂ sur le magnésien.

Le chlorhydrate de pinène employé est préparé à partir d'une essence d'Alep :

$$[\alpha]_{D,25} = + 35^{\circ}7 \quad [\alpha]_{D,25} = + 68^{\circ} (c = 0,10 \text{ dans l'alcool}).$$

On fait le magnésien en atmosphère d'azote sur 4 à 5 molécules avec un grand excès de magnésium; le rendement est de 65 à 70 0/0, la concentration obtenue variant de 0,5 N à N. Un dispositif convenable permet de prélever un volume déterminé de la solution maintenue dans l'azote.

Pour suivre la carbonatation, on remplit de CO₂ le ballon dans lequel on a mis la prise de magnésien, on le relie à un flacon Deville plein de CO₂ par l'intermédiaire d'appareils desséchant et on l'agite sur une machine à secouer. La lecture du volume absorbé permet de suivre la réaction et de l'arrêter au point voulu.

Après décomposition du magnésien par l'eau chlorhydrique, on passe par le sel de soude afin d'éliminer les impuretés neutres qui restent dans l'éther. Il arrive parfois que la solution de l'acide régénéré de son sel présente une légère coloration qui gêne les lectures polarimétriques. Pour faire disparaître cette coloration, on sèche la solution étherée sur Cl₂Ca, on envoie un courant de NH₃ sec en refroidissant dans la glace; il se forme un précipité fin de sel d'ammonium qu'il suffit d'essorer et de décomposer par l'acide chlorhydrique.

La carbonatation totale conduit à un acide gauche, de pouvoir rotatoire peu variable d'une expérience à l'autre $[\alpha]_{D,25} - 12^{\circ} 6 - 16^{\circ}$.

Par carbonatation partielle, il se fait un acide droit, de pouvoir rotatoire voisin de $+ 12^{\circ}$ jusqu'au tiers de la réaction, puis $[\alpha]$ diminue et devient gauche. Parallelement, la vitesse d'absorption de CO₂, rapide au début, ralentit à partir du 7^e ou 8^e litre fixé par molécule.

Le magnésien n'est donc pas homogène et de plus il y a action sélective de CO₂.

Voici les résultats obtenus par action plus ou moins poussée de CO₂. La première colonne contient les 0/0 de CO₂ fixé, la deuxième et la troisième, les pouvoirs rotatoires dans le toluène $c = 0,10$. La dernière donne celui de l'acide formé entre deux mesures successives, c'est-à-dire la valeur $\frac{\Delta(x[\alpha])}{\Delta x}$, formule qui traduit la règle d'additivité de Biot et où x représente la fraction carbonatée, $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire correspondant.

CO ₂ fixé	$\alpha_{D,25}$	$\alpha_{D,25}$	$\alpha_{D,25}$ de l'acide formé entre deux mesures
7 0/0.....	+ 11°90	+ 26°8	de 0 à 7 0/0 + 11°90
13 0/0.....	+ 11°85	+ 26°75	de 7 à 13 0/0 + 11°79
25 0/0.....	+ 11°	+ 24°	de 13 à 25 0/0 + 10°08
36 0/0.....	+ 10°50	+ 23°80	de 25 à 36 0/0 + 9°85
41,5 0/0.....	+ 5°90	+ 14°	de 36 à 41,5 0/0 - 24°1
51 0/0.....	+ 0°20	+ 2°15	de 41,5 à 51 0/0 - 24°7
62 0/0.....	- 4°80	- 7°20	de 51 à 62 0/0 - 26°1
69 0/0.....	- 7°	- 12°75	de 62 à 69 0/0 - 26°5
80 0/0.....	- 11°	- 18°50	de 69 à 80 0/0 - 86°
100 0/0.....	- 16°50	- 32°70	de 80 à 100 0/0 - 88°5

Le graphique de Darmois, appliqué aux différentes valeurs $[\alpha]_{D,25}$ et $[\alpha]_{D,25}$ des acides obtenus, donne un faisceau de droites concourantes et montre que ces acides sont des mélanges à proportions variables de 2 constituants, l'un droit et l'autre gauche. Ce sont les acides

$$[\alpha]_{D,25} = - 45^{\circ} \quad [\alpha]_{D,25} = - 89^{\circ} \text{ et } [\alpha]_{D,25} = + 12^{\circ} \quad [\alpha]_{D,25} = + 27^{\circ}$$

décrits plus loin.

Les résultats sont tout différents si, avant de fixer CO₂, on ajoute du dioxane. Il se fait un précipité contenant Cl₂Mg ainsi que la forme simple R Mg Cl, tandis que la forme double R₂Mg reste en solution. Celle-ci, séparée du précipité par centrifugation, donne, quel que soit le volume de CO₂ fixé, le même mélange à parties égales des acides droit et gauche.

C'est ainsi que dans une expérience faite avec une molécule de dioxane pour une de magnésien, la carbonatation totale a donné un acide $[\alpha]_{D,25} = - 15^{\circ},4$ et la carbonatation au tiers $- 16^{\circ}$. Il en est de même si la précipitation est faite par la pyridine.

L'action de CO₂ n'est donc pas sélective sur la forme double. — L'ensemble de ces faits et les valeurs des pouvoirs rotatoires figurant au tableau ci-dessus, s'interprètent aisément dans l'hypothèse suivante: le magnésien est un mélange des 2 formes simples, bornylique et isobornylique R Mg Cl, R₂Mg Cl (35 0/0 pour chacune d'elles) et d'une forme double R-Mg-R' (30 0/0). La dernière colonne montre alors que CO₂ se fixe d'abord sur R Mg Cl en donnant l'acide

ensuite la sélectivité est moins marquée, toutefois CO_2 se fixe plus lentement sur $\text{R}^{\text{Mg}} \text{Cl}$ que sur la forme double.

Remarque. — Si l'on met du xylène dans le magnésien, qu'on chasse l'éther et porte à l'ébullition, il se produit une isomérisation qui est totale au bout de 2 heures tout le magnésien est sous forme bornylique : la carbonatation partielle ou totale donne l'acide + 12° .

Ceci, joint aux résultats précédents, montre que CO_2 respecte la structure bornylique ou isobornylique du magnésien. Il n'en est pas de même d'autres réactifs : ainsi l'oxygène donne un mélange à parties égales de bornéol et d'isobornéol, aussi bien avec le magnésien isomérisé par la chaleur qu'avec le magnésien primitif.

Préparation et propriétés de l'acide gauche.

Nous avons cherché à éliminer la forme bornylique du magnésien par une condensation appropriée, puis à carbonater le résidu pour obtenir un acide riche en isomère gauche.

Après de multiples essais sur des réactifs variés nous sommes arrêtés au bromure d'allyle : il se condense en donnant de l'allylcamphane et si l'on prend soin d'éviter toute élévation de température en l'introduisant peu à peu, son action est aussi sélective que celle de CO_2 , et dans le même sens.

Il convient d'employer 35 à 40 0/0 de bromure, le pouvoir rotatoire de l'acide variant peu au delà de ce pourcentage comme le montrent les nombres suivants (on vérifie par un dosage à SO_3H_2 que l'action du bromure est bien complète, ce qui a lieu environ une heure après l'introduction du bromure $T = 10^\circ$).

0/0 de bromure employé ..	0	20	35	40	70	90
$[\alpha]_{D,20}$ de l'acide	— 14°	— $22^\circ,5$	— 28°	— $30^\circ,4$	— 32°	— $31^\circ,5$

On purifie l'acide par cristallisation fractionnée dans le toluène, jusqu'à pouvoir rotatoire constant. Voici la marche d'une telle purification :

45 g : $[\alpha] = 32^\circ \rightarrow 20 \text{ g} : [\alpha] = 38^\circ \rightarrow 10 \text{ g} : [\alpha] = 43^\circ \rightarrow 4,2 \text{ g} : [\alpha] = 45^\circ,7$ (valeur limite)

L'acide pur a comme constantes :

$F = 76^\circ,5-77^\circ$ $[\alpha]_{D,20} = -45^\circ,7$ $[\alpha]_{D,25} = -50^\circ$ $[\alpha]_{D,30} = -89^\circ$ ($c = 0,055$ dans le toluène).

Très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le toluène.

Le pouvoir rotatoire est peu variable en fonction de la nature du solvant ou de la concentration, les valeurs extrêmes trouvées étant pour $\lambda = 578$ de $-45^\circ,7$ $c = 0,55$ dans le toluène et $-41^\circ,5$ $c = 0,3$ dans le chloroforme.

Il s'isomérisé en acide droit + 12° dès la température de 100° .

Le sel de sodium a comme pouvoir rotatoire :

$[\alpha]_{D,20} = -42^\circ,6$ $[\alpha]_{D,30} = -80^\circ$ $c = 0,09$ dans l'alcool.

Parmi les acides camphane carboniques déjà décrits, c'est celui de Bredt et Perkin qui se rapproche le plus du nôtre. Il a comme pouvoir rotatoire :

$[\alpha]_{D,20} = -37^\circ,8$

Ester éthylique. — A une solution de sel de soude dans l'alcool $c = 0,2 \text{ N}$, on ajoute un excès de sulfate diéthylique (1,5 mol. pour une de sel et l'on chauffe vers 60° pendant une heure.

L'ester formé est un liquide $F_{18} = 120^\circ-122^\circ$.

$[\alpha]_{D,20} = -42^\circ,6$ $[\alpha]_{D,30} = -84^\circ$ $c = 0,10$ dans le toluène.

Poids moléculaire déterminé par saponification :

Trouvé 212 Calculé 210

Chlorure d'acide. — La préparation du chlorure entraîne toujours une isomérisation plus ou moins grande. Pour limiter celle-ci autant que possible, il convient d'employer des solutions diluées de SOCl_2 et d'acide dans la pyridine, de les refroidir à -10° et d'introduire peu à peu l'acide dans le chlorure de thionyle.

Le chlorure ainsi obtenu, donne par hydrolyse un acide d'environ $[\alpha]_{D,20} = -36^\circ$, au départ d'un acide -45° . L'hydrolyse conduit au même résultat qu'elle soit faite en milieu acide ou basique; elle ne semble pas apporter de nouvelle isomérisation.

On ne peut distiller ce chlorure, même sous un vide de 3 à 4 mm sans en isomériser la partie importante en chlorure droit.

Amide gauche. — On fait agir l'ammoniaque à -10° sur le chlorure précédent après avoir chassé SOCl_2 sous vide. On ajoute de la soude, extrait à l'éther de pétrole. On chasse la majeure partie de ce solvant, puis on envoie un courant de Cl_2 sec. Il se forme un précipité de chlorhydrate de l'amide, peu stable, qui perd de l'acide chlorhydrique dès la température ordinaire. On le dissout dans l'eau, on ajoute de la soude et on extrait à l'éther de pétrole.

Par cristallisation fractionnée, jusqu'à pouvoir rotatoire constant, on obtient l'amide :

$F = 96^{\circ}\text{--}97^{\circ}$ $[\alpha]_{D,20} = -48^{\circ}$ $[\alpha]_{D,25} = -59^{\circ}$ $c = 0,12$ dans l'alcool. Facilement soluble dans l'éther, le benzène, moins soluble dans l'alcool, l'éther de pétrole.

Dosage d'azote :

Trouvé 7,61 Calculé 7,73

Structure de l'acide gauche et de ses dérivés.

Par raison d'analogie avec ce que l'on sait du bornéol et isobornéol, nous attribuons à l'acide gauche, la structure isobornyllique, c'est-à-dire celle où CO_2H est en *cis* par rapport au pont. Il est le moins stable ; chauffé il se transforme en son isomère bornyllique droit ; le magnésien $\text{R}'\text{MgCl}$ d'où il dérive et le sel $\text{R}'\text{CO}_2\text{MgCl}$ se comportent de même. D'autre part, $\text{R}'\text{MgCl}$ est celui des 2 magnésiens qui agit le plus lentement sur CO_2 et sur le bromure d'allyle. Parallèlement l'isobornéol sodé, chauffé, s'isomérise en bornéol sodé ; dans l'éthérification de ces deux alcools ou la saponification de leurs éthers-sels, c'est l'isobornéol qui donne les plus faibles vitesses. Ceci justifie la structure isobornyllique pour $\text{R}'\text{MgCl}$ et par suite pour l'acide gauche, l'action de CO_2 se faisant, comme on l'a vu, sans changement de structure.

Acide droit. — $[\alpha]_{D,20} = +12^{\circ}$.

On peut l'obtenir par différents procédés : carbonatation partielle du magnésien ou isomérisation par la chaleur et carbonatation totale, isomérisation par la chaleur du mélange d'acides ; c'est ce que l'on a vu précédemment.

Mais la meilleure méthode consiste à préparer le chlorure sur le mélange des acides droit et gauche, puis à le chauffer à $120^{\circ}\text{--}130^{\circ}$ pendant une demi-heure ; tout le chlorure gauche se transforme ainsi en droit ; il suffit de l'hydrolyser, on obtient ainsi, quel que soit l'acide de départ, un acide de pouvoir rotatoire : $[\alpha]_{D,20} = +11^{\circ},9$ $[\alpha]_{D,25} = +27^{\circ}$ $c = 0,10$ dans le toluène.

Le pouvoir rotatoire varie en fonction du solvant et de la concentration ; voici les valeurs extrêmes de $[\alpha]_{D,20}$ pour les solvants : chloroforme $+8^{\circ}$ alcool $+15^{\circ},1$ ($c = 0,25$). Le pouvoir rotatoire du sel de sodium est de $[\alpha]_{D,20} = -5^{\circ},22$ $[\alpha]_{D,25} = -12^{\circ}$ $c = 0,09$ dans l'eau.

L'acide déjà décrit dans la littérature qui se rapproche le plus de celui-ci semble être celui que Bousset et M^{lle} Vaugin ont obtenu par oxydation du camphane carbinol gauche (fait à partir du chlorhydrate gauche) et dont le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_{D,20} = -10^{\circ}$.

Voici les constantes de quelques dérivés de cet acide droit :

Chlorure. — On fait agir le chlorure de thionyle sur l'acide et on distille. On obtient un liquide :

$E_D = 116^{\circ}\text{--}117^{\circ}$ $d_4^{20} = 1,079$ $n_D^{20} = 1,4938$

RM Trouvé 54,07 Calculé 53,47

$[\alpha]_{D,20} = +16^{\circ},80$ $[\alpha]_{D,25} = +46^{\circ},40$ pris sur le liquide pur.

Par hydrolyse il redonne l'acide de départ.

Anhydride. — On chauffe poids égaux d'acide camphane-carbonique et d'anhydride acétique avec une colonne. L'acide acétique distille peu à peu, puis on chasse sous vide l'excès d'anhydride acétique et le peu d'acide camphane carbonique qui reste. On purifie le résidu par cristallisation dans l'éther. L'anhydride a les constantes suivantes :

$F = 210^{\circ}\text{--}212^{\circ}$ n.c. $[\alpha]_{D,20} = +23^{\circ}$ $[\alpha]_{D,25} = +50^{\circ},8$ $c = 0,06$ dans le toluène.

Par hydrolyse il redonne l'acide de départ.

Ester éthylique. — Obtenu par action du chlorure d'acide sur l'alcool éthylique à l'ébullition :

$E_D = 118^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,988$ $n_D^{20} = 1,4688$

RM Trouvé 59,46 Calculé 59,37

$[\alpha]_{D,20} = +18^{\circ},50$ $[\alpha]_{D,25} = +38^{\circ},70$ pris sur le liquide.

PM déterminé par saponification :

Trouvé 211 Calculé 210

Amide. — On fait agir NH_3 sur le chlorure d'acide; on purifie par cristallisation dans la ligroïne. Le point de fusion est peu net:

$$F = 95^{\circ}\text{--}98^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 5^{\circ},7 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 18^{\circ},2 \quad c = 0,08 \text{ dans l'alcool.}$$

Soluble dans l'éther, le benzène, moins soluble dans l'alcool, l'éther de pétrole.

$$\text{Dosage de N} = \text{Trouvé } 7,58 \quad \text{Calculé } 7,78$$

Anilide. — Fait et purifié comme l'amide $F = 168^{\circ}\text{--}171^{\circ}$.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 38^{\circ},5 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 70^{\circ} \quad c = 0,07 \text{ dans l'alcool.}$$

$$\text{Dosage de N} = \text{Trouvé } 5,80 \quad \text{Calculé } 5,44$$

Séparation des deux isomères constituant l'acide droit.

Comme on l'a vu, l'acide $+ 12^{\circ}$ fond mal entre $73^{\circ}\text{--}79^{\circ}$. Après de nombreux essais nous avons réussi à le scinder en deux isomères: par cristallisation fractionnée, on obtient au début des prismes $F. 82^{\circ}$ ou des aiguilles $F. 75^{\circ}\text{--}76^{\circ}$ suivant que l'on emploie comme solvant le toluène ou l'acide formique. (Il convient d'amorcer la cristallisation par des germes correspondants afin d'éviter une sursaturation qui, si elle est trop forte, conduit à un mélange des deux sortes de cristaux dès le début de la cristallisation.)

Ce ne sont pas là deux formes cristallines du même individu chimique: une solution sursaturée de prismes dans divers solvants, alcool, toluène, acide formique, pyridine, n'a jamais cristallisé par introduction d'aiguilles; la cristallisation spontanée qui se fait au bout d'un temps variable redonne des prismes. Les solutions d'aiguilles se comportent de même.

Si on dissout les prismes ou les aiguilles dans la soude aqueuse et qu'on revienne à l'acide par addition de SO_3H , et extraction au toluène, la solution, par évaporation, donne les prismes ou les aiguilles de départ.

Les solutions présentent des pouvoirs rotatoires différents $c = 0,10$ dans le toluène.

$$\begin{array}{l} \text{Prismes} \left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 16^{\circ},8 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 18^{\circ},6 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{15} = + 36^{\circ},8 \end{array} \right. \quad \text{Aiguilles} \left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 7^{\circ},4 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 8^{\circ},8 \\ [\alpha]_{\text{D}}^{15} = + 18^{\circ},5 \end{array} \right.$$

Abandonnées à la température du laboratoire, ces solutions n'avaient pas varié de pouvoir rotatoire au bout de 6 mois.

Il n'en est pas de même si on les chauffe comme le montre le tableau suivant:

Temps à 100° (en heures)	Prismes	Aiguilles
0	$16^{\circ},8$	$7^{\circ},4$
18	$14^{\circ},5$	$8^{\circ},9$
90	$12^{\circ},2$	$11^{\circ},8$
160	12°	12°

Les deux acides se transforment l'un dans l'autre avec des vitesses sensiblement égales, le pouvoir rotatoire limite est le même dans les deux cas, c'est celui de l'acide primitif qui est ainsi constitué par un mélange à parties égales des deux isomères.

Tout ceci prouve que les prismes et les aiguilles correspondent bien à deux individus chimiques différents. Jusqu'à présent nous n'avons pu en obtenir des dérivés distincts: on obtient ceux qui ont été décrits ci-dessus que l'on parte de l'un ou l'autre acide; ces dérivés sont vraisemblablement eux-mêmes des mélanges de formes plus ou moins stables.

Remarque. — On a vu précédemment que l'acide gauche chauffé s'isomérisait lui-même en acide droit $+ 12^{\circ}$. Cette isomérisation est toutefois bien plus lente (environ 10 fois) que celle des deux acides $+ 8^{\circ}$ et $+ 16^{\circ}$ en $+ 12^{\circ}$.

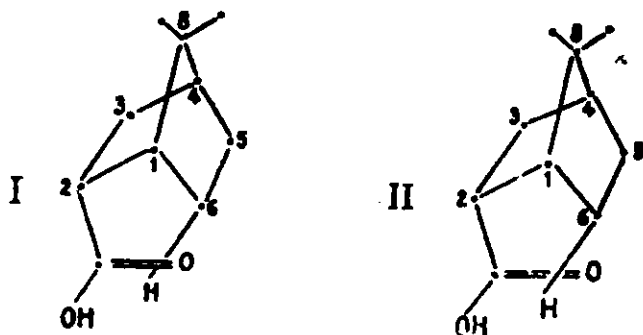
Structure des deux isomères bornyliques.

D'après la théorie classique il ne devrait exister que deux acides camphane-carboniques, chacun sous forme droite et gauche, de même qu'il existe un bornéol et un isobornéol chacun droit et gauche, la formule des acides s'obtenant par substitution de CO_2H à OH de l'alcool.

L'existence du troisième isomère pose donc un problème délicat de stéréochimie.

Peut-être faut-il en chercher l'interprétation dans un empêchement stérique à la libre rotation du groupe CO_2H autour de la valence qui le relie au carbone 2. Admettons

la structure où CO_2H est en *trans* par rapport au pont. H porté par le carbone 6 est maintenu en position fixe, le carbone étant dans le cycle. Il forme buttoir (α) sur lequel se heurte O de $\text{C}=\text{O}$ ou O de OH. Par exemple, O de $\text{C}=\text{O}$ étant en avant de H ne peut passer en arrière ni directement, ni par une rotation en sens inverse voisine de 360° car O de OH heurtera H en arrière alors que la rotation n'aura pas atteint 180° . Il y a deux structures possibles (I) et (II),



la molécule ne pouvant passer de l'une à l'autre; on a l'équivalent de l'isomérisie des acides diphénylnitrodicarboniques qui présentent le pouvoir rotatoire, bien qu'ils ne possèdent pas de carbone asymétrique.

Il peut, de plus, y avoir chélation entre l'un des O et H en 6, chélation qui se ferait en avant pour l'un des isomères, en arrière pour l'autre. Nous poursuivons l'étude de ces acides en vue d'apporter quelque précision sur cette isomérisie supplémentaire.

(a) On admet ainsi que le pont exerce une tension sur les carbones 1 et 4, « casse » l'hexagone, rapproché assez les carbones 2 et 6 pour que la surface de recouvrement de O sur H soit suffisante, dans le pseudocycle formé par quatre C un O et un H. On pourrait tout aussi bien interpréter l'existence des 2 isomères avec la structure inversée, c'est-à-dire celle où CO_2H et le pont sont en *cis*. Le buttoir serait alors formé par tout le groupe CH_2 et non par un seul H qui ici ne saurait avoir une position fixe dans l'espace.

Nous préférons attribuer la structure isobornylique à l'acide gauche pour les raisons données ci-dessus. Or, il semble bien établi que dans l'isobornéol OH soit en *cis* par rapport au pont. Ceci résulte en particulier de l'étude faite par l'un de nous en collaboration avec Peignier (1) sur le bornéol, l'isobornéol et leurs esters au point de vue vitesse de réaction ainsi que des travaux de Asahina et Ishidate (2) sur les acides apobornéolcarboniques: celui qui correspond à l'isobornéol donne une lactone et non l'acide dérivant du bornéol.

(1) VAVON et PEIGNIER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1928, 39, 924. — (2) ASAHINA et ISHIDATE, *Ber.*, 1935, 68, 555; 1936, 69, 343.

N° 65. — Nouvelle méthode de purification de l'iodure d'éthyle et des iodures d'aloyle; par E. GAND (26.3.1943).

Les principales impuretés contenues dans l'iodure d'éthyle sont l'iode, l'eau et l'acide iodhydrique. La méthode de purification habituelle: agitation avec une solution aqueuse alcaline, lavages à l'eau, séchage par le chlorure de calcium anhydre ou l'anhydride phosphorique et distillation ne procure pas un ester pur. L'auteur propose une nouvelle méthode utilisant des distillations fractionnées avec traitement de la vapeur par le cuivre métallique, fractionnement des distillats et traitement de l'iodure d'éthyle obtenu par le calcium métallique.

Le contrôle de la pureté se fait par mesures de conductivité qui, par ailleurs, conduisent à admettre une légère ionisation de l'ester en solution aqueuse.

Les principales impuretés contenues dans l'iodure d'éthyle sont l'iode et l'eau. A cause de la présence de celle-ci, l'ester contient des traces d'acide iodhydrique et d'alcool. La purification se fait généralement par agitation avec une solution aqueuse légèrement alcaline, lavages à l'eau, puis séchage et distillation.

Ayant besoin d'iodure d'éthyle parfaitement pur et sec pour des recherches sur l'ionisation de cet ester en solution, j'ai fait une étude systématique de sa purification qui m'a montré que la méthode habituelle ci-dessus était insuffisante et m'a permis de mettre au point une méthode très efficace que je propose plus loin.

Ces recherches ont comporté:

1° Le dosage de l'humidité par mesure du volume d'acétylène dégagé par action du C_2Ca ou, mieux, du volume d'hydrogène dégagé par action du calcium à froid sur l'ester humide (1).

2° L'effet de la distillation fractionnée sur la concentration de l'eau;

3° L'étude de la distillation de l'iodure d'éthyle iodé;

4° L'action du cuivre métallique à la température de distillation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ sur la vapeur d'iode et sur l'acide iodhydrique gazeux;

5° La déshydratation par Cl_2Ca anhydre, P_2O_5 , Na, C_2Ca du $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ humide.

Le contrôle de la pureté de l'ester obtenu a été effectué par une méthode extrêmement sensible qui consiste à déterminer la conductivité initiale d'une solution de l'ester dans de l'eau de conductivité.

Au cours des recherches que j'ai faites à la suite de celles de A. Tlan sur les propriétés des solutions aqueuses de C_2H_5I (2,3) j'avais montré qu'un ester parfaitement pur donnait des solutions ayant, en sus de la conductivité de l'eau employée, une conductivité initiale, indépendante de celle que procure l'hydrolyse, non nulle — comme on s'y attendrait — mais comprise entre $0,09$ et $0,16 \times 10^{-6}$ mhos cm^2/cm à la température ordinaire. J'avais proposé d'attribuer cette conductivité à une ionisation partielle de l'ester dissous, cette hypothèse expliquant parfaitement les réactions de C_2H_5I avec les sels d'argent et de mercure et les résultats de l'électrolyse des solutions aqueuses de C_2H_5I . Il en résulte que toute conductivité d'une solution aqueuse de C_2H_5I mesurée dans les conditions requises (eau de conductivité inférieure à 2×10^{-6} , température comprise entre 13° et 25° , solution saturée, pas de contacts atmosphériques) qui serait nettement supérieure aux valeurs ci-dessus révèle la présence d'impuretés (4).

Pour la recherche de HI , j'ai fait des mesures comparées de pH et de conductivité sur des solutions aqueuses non tamponnées et des solutions tamponnées (5,6).

I. — 1° La méthode ci-dessus n'assure pas une élimination certaine de l'iode, à moins de procéder à une distillation fractionnée très soignée. Pour éliminer l'iode préexistant et celui qui viendrait à se former par photolyse, certains auteurs conservent l'iodeure d'éthyle sur de la poudre d'argent. Le contact entre les deux phases étant restreint l'élimination n'est pas sûre. En outre, l'ester reste souillé d'iodeure d'argent colloïdal qui catalyse énergiquement certaines réactions;

2° Un ester lavé retient environ 1/1500 en volume d'eau. Après contact avec Cl_2Ca anhydre il contient encore 1/3200 que ce déshydratant ne peut plus enlever. Son emploi ne permet donc qu'une dessiccation sommaire, préparatoire à une déshydratation totale;

3° P_2O_5 n'agit pas seulement comme déshydratant, mais son action constitue un phénomène complexe où l'ester intervient et qui a les conséquences suivantes :

a) Par suite de la formation d'une gelée volumineuse, qui forme écran, la dessiccation est lente. Elle exige deux semaines à la température ordinaire. Pendant ce temps la photolyse se poursuit, libre de l'iode; ce qui rend superflu le lavage alcalin préalable.

b) L'élimination d'une quantité donnée d'eau exige une masse proportionnellement énorme de P_2O_5 , au moins cinquante fois plus.

c) Il y a production d'un acide et de métaphosphate d'éthyle qui ne sont pas éliminés totalement à la distillation fractionnée.

L'emploi de P_2O_5 est donc fâcheux puisqu'il fournit un ester plus impur que l'ester initial. Ce qui est confirmé par les mesures de conductivité sur la solution aqueuse d'iodeure d'éthyle commercial ($0,95 \times 10^{-6}$ à 15°), du même après action de P_2O_5 ($1,92 \times 10^{-6}$ à $13^\circ,7$), et de celui-ci après distillation ($0,36 \times 10^{-6}$ à $14^\circ,5$).

La méthode ci-dessus donne donc dans tous les cas un ester impur et acide. Il convenait de rechercher une autre méthode. Elle est basée sur les observations suivantes :

II. — 1° L'eau s'élimine au début de la distillation fractionnée. En partant d'un ester commercial qui titre généralement 1/5000 à 1/8000 d'eau, le premier quart du distillat contient 1/2000 à 1/3000, le deuxième 1/5000 à 1/6000, le troisième 1/10000 à 1/15000. Par une nouvelle distillation de cette dernière portion on obtient un cœur de distillat qui ne contient plus que 1/20000 d'eau;

2° La courbe de distillation de l'iodeure d'éthyle iodé ne présente ni maximum ni minimum jusqu'à une concentration de 30 0/0 d'iode. La distillation fractionnée peut donc donner un ester exempt d'iode libre;

3° A la température d'ébullition de C_2H_5I (72° environ) le cuivre métallique fixe énergiquement et totalement la vapeur d'iode. Si l'on dispose des tampons de tournure de cuivre dans la colonne à distiller, l'iode de l'iodeure d'éthyle iodé se fixe sur eux et le distillat en est rigoureusement privé, ce qui se contrôle aisément par l'observation des tampons supérieurs qui doivent rester brillants;

4° De même, et dès la température ordinaire, le cuivre métallique fixe HI en totalité, même si celui-ci se présente en dose massive (15 g de cuivre peuvent retenir 1 g de HI);

La distillation fractionnée avec traitement de la vapeur par le cuivre métallique fournit donc un ester extrêmement peu humide, exempt d'iode et d'acide iodhydrique;

5° Le sodium en fils, le carbure de calcium pulvérisé et le calcium en copeaux déshydratent totalement C_2H_5I sans réagir sur lui et ont, tous les trois, l'avantage d'empêcher la formation d'iode et d'acide iodhydrique. Le plus pratique est le calcium. Pour que la dessiccation soit absolue il est nécessaire que du calcium soit au contact du liquide et de sa vapeur, le volume de celle-ci étant réduit au minimum.

D'où la méthode que j'emploie avec satisfaction depuis plusieurs années :

III. — L'ester commercial dit pur (ou l'ester humide traité par Cl_2Ca anhydre) est fractionné une première fois avec traitement de la vapeur par le cuivre métallique. Le premier tiers du distillat est rejeté. Le reste est à nouveau traité de la même façon et le cœur du second distillat est recueilli dans un flacon spécial contenant du calcium en fragments de 3 à 5 mm disposés de manière que la moitié soit en contact avec le liquide et le reste en contact avec la vapeur. Cette seconde moitié ne doit pas avoir été mouillée par le liquide. Le flacon est placé à l'obscurité et agité de temps en temps. L'ester peut se conserver plusieurs semaines et même plusieurs mois. Au moment de l'emploi il est à nouveau fractionné avec traitement de la vapeur par le cuivre métallique et le cœur du distillat est immédiatement utilisé.

Un tel ester donne avec l'eau de conductivité des solutions dont la conductivité propre initiale est comprise entre 0,10 et $0,14 \times 10^{-6}$. Cette conductivité, qu'il n'est pas possible de réduire, ne peut être attribuée à des impuretés électrolytes ou à d'autres causes accidentelles. Elle est vraisemblablement le signe d'une légère ionisation de l'ester en solution en ions C_2H_5^+ et I^- .

(1) E. GAND, C. R., des Travaux de la Fac. Sc. de Marseille (1^{re} série), 1941, 1. — (2) A. TIAN et E. GAND, C. R., 1937, 204, 1811-1813. — (3) E. GAND, Ann. Fac. Sc. de Marseille (2^e série), 1939, 12, 133-220. — (4) E. GAND, Ann., Fac. Sc. de Marseille (2^e série), 1941, 15, 1-44. — (5) E. GAND, C. R., des Travaux de la Fac. Sc. de Marseille (1^{re} série), 1941, 1. — (6) E. GAND, C. R., des Travaux de la Fac. Sc. de Marseille (1^{re} série), 1942, 1.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 86. — Usages du calcium métallique pour la conservation de l'iodure d'éthyle pur; par E. GAND (18-5-43).

1° La photolyse de l'iodure d'éthyle est très rapide. Au bout de quelques minutes en pleine lumière, ou au bout de quelques heures à la lumière diffuse faible, elle se manifeste par la coloration brun acajou que lui donne l'iode libéré. Mais avant que cette coloration soit sensible, l'altération peut être suffisante pour rendre l'ester trop impur pour des expériences précises. Lorsqu'on ne peut pas l'utiliser immédiatement après sa purification (1), il convient de le protéger contre la photolyse. L'usage de flacons entourés de papier noir et la conservation à l'abri de la lumière ne sont pas suffisamment efficaces. Divers auteurs ont songé à introduire dans l'ester un corps capable de fixer les produits libérés par la photolyse. A notre connaissance aucun auteur ne s'est préoccupé de réduire ou de supprimer le phénomène lui-même par ce procédé. On s'est surtout contenté d'éliminer l'iode libre, quoique l'iode ne soit pas le seul produit formé ni le plus nuisible (2). A cet effet certains auteurs ont utilisé la poudre d'argent (3) J'ai pu observer que le procédé est très insuffisant parce que le contact entre les deux phases est restreint. De plus, l'ester reste souillé d'iodure d'argent colloïdal qui catalyserait énergiquement certaines réactions de l'iodure d'éthyle (4,5).

2° On sait que la photolyse consiste essentiellement dans une oxydation. Mais, d'après des constatations que j'ai faites, la présence de traces d'eau semble nécessaire pour que le phénomène se déclanche. Si cette remarque est exacte, il convient de mettre au contact de l'iodure d'éthyle à protéger un réducteur qui soit aussi un bon déshydratant. Si, de plus, le corps choisi réagit sur l'acide iodhydrique et sur l'iode et s'il est facile à séparer de l'ester tout en ayant une grande surface de contact avec lui, on disposera d'un moyen efficace de protection. Le calcium métallique en menus copeaux rempli précisément ces conditions, y compris la dernière, car il flotte dans l'iodure d'éthyle, ce qui assure un contact satisfaisant si les copeaux sont assez nombreux. Les deux premières conditions exigent que du calcium, non mouillé par l'iodure, soit en contact avec l'atmosphère du récipient où il est placé. C'est bien ce que l'expérience confirme. D'où la méthode suivante, qui me donne entière satisfaction.

3° J'emploie un ballon de 100 cm³, à col court, rétréci à la base et bouché à l'émeril. Le ballon porte une tubulure latérale à entonnoir muni d'un robinet. La panse du ballon est à demi-remplie de copeaux de calcium métallique et le col en est entièrement rempli. J'abandonne une semaine, puis j'introduis l'ester (qui vient d'être purifié) par la tubulure et j'abandonne à l'abri de la lumière vive. Au bout de quelques jours l'ester est anhydre et pur. Aucune trace de photolyse ne se manifeste, même au bout de plusieurs mois. L'ester peut être utilisé tel quel après décantation sans filtration, ou après une rapide distillation dans un appareil sec.

(1) E. GAND, Bull. Soc. Chim., 1943, 10, 465. — (2) G. EMSCHWILLER, Bull. Soc. Chim. (5^e série), janvier 1939, t. 6. — (3) SEGALLER, J. of Chem. Soc., 1913, 103, 1154-1156. — (4) SENTER, J. of Chem. Soc., 1910, 97, 346. — (5) E. GAND, Ann. Fac. Sc. Marseille (2^e série), 1939, 12, 162.

(Faculté des Sciences de Marseille.
Laboratoire de Chimie générale.)

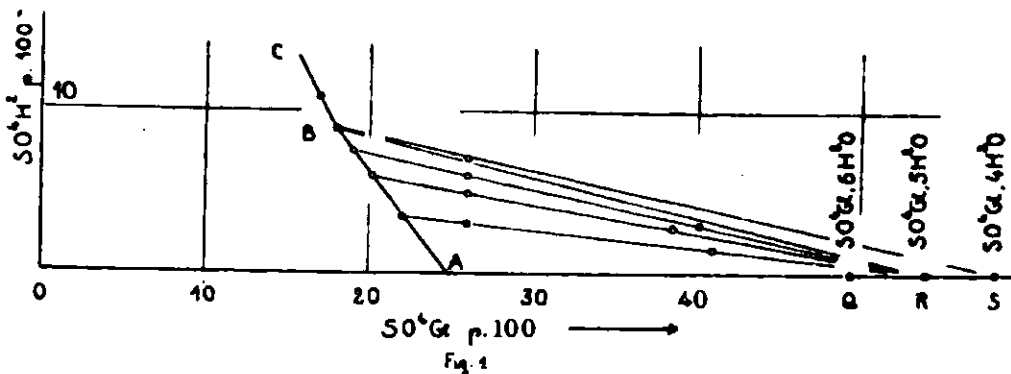
N° 67. — Les hydrates du sulfate de glucinium, mis en évidence par les systèmes : eau, sulfate de glucinium et eau, acide sulfurique, sulfate de glucinium ; par R. ROHMER (1.6.43).

Après Malvano (1) et F. Wirth (2), L. Schreiner et A. Sieverts (3) ont repris, en 1935, l'étude des systèmes : eau-sulfate de glucinium et eau-acide sulfurique-sulfate de glucinium. Malgré tous leurs efforts, les auteurs n'ont rencontré que le tétrahydrate comme phase solide saline dans tout l'intervalle compris entre la température d'eutexie et la température d'ébullition de la solution saturée. En particulier Schreiner et Sieverts ont effectué 25 mesures entre 0° et — 18° dans l'espoir d'isoler l'hexahydrate, la forme la plus usuelle des sulfates de la série magnésienne.

Il était normal de rechercher l'hexahydrate à température aussi basse que possible, mais au lieu de multiplier les mesures de la solubilité qui ne varie que de 1,4 g pour 100 g de solution entre 0° et la température d'eutexie, nous avons procédé par analyse thermique dans différentes conditions : vitesse de refroidissement lente ou rapide, en présence ou l'absence de germes cristallins autres que $\text{SO}_4\text{Gl}, 4\text{H}_2\text{O}$.

En abaissant de deux dixièmes de degré environ par minute la température d'un ensemble, solution et sel en excès, préalablement maintenu à — 20° pendant quelques jours et réchauffé seulement au moment de l'expérience, on obtient un long palier d'eutexie à — 18°,5 ; en refroidissant de 1° par minute un ensemble, solution-sel, qui n'a pas encore été porté à basse température, on observe un premier palier d'eutexie à — 21°,5, suivi d'une remontée, spontanée ou après amorçage avec des germes du sel refroidi à — 20°, à — 18°,5. Enfin lorsqu'on soumet à un refroidissement lent une grande quantité de sel, 500 g par exemple, pour accentuer les phénomènes thermiques pendant les transformations, on trouve un palier de transition à — 16°,4 suivi du palier d'eutexie à — 18°,5. Il en résulte qu'en dessous de — 16°,4 un solide différent du tétrahydrate intervient comme phase stable et que son domaine d'existence n'est que de 2°,1. Nous en avons déterminé la nature en ajoutant de l'acide sulfurique au système eau-sulfate de glucinium afin de pouvoir appliquer la méthode des restes, à — 17°,5.

Notons que pour éviter toute variation de température pendant l'extraction de la phase solide, nous avons agité la solution et le solide dans un petit cristalliseur placé au fond du tube à solubilité qui plonge dans le bain à — 17°,5. Lorsque l'équilibre est atteint on laisse décantier, on prélève par aspiration la solution, on débouche le tube et on ferme, toujours à — 17°,5, le couvercle du cristalliseur qu'on pèse à température ordinaire.



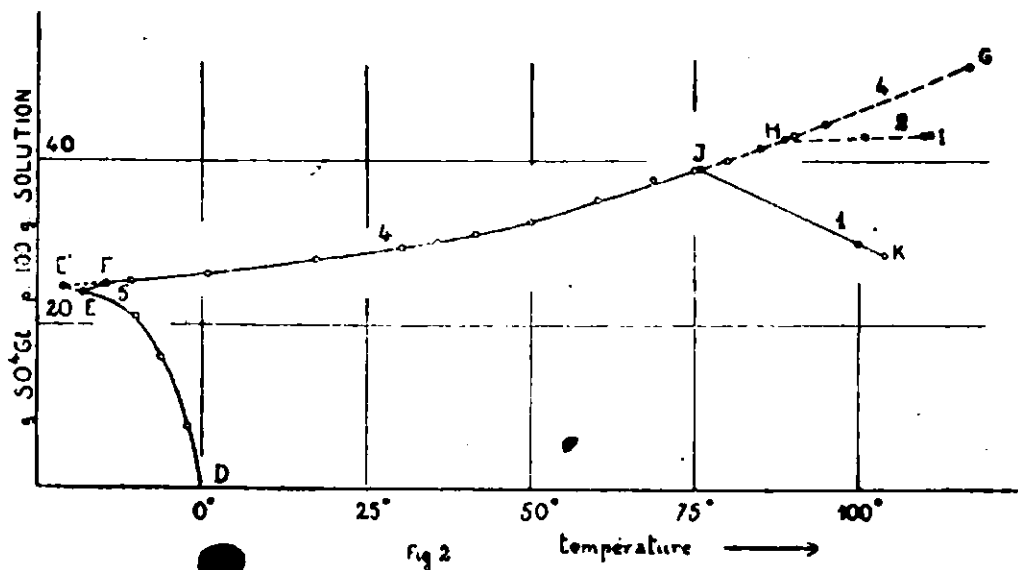
L'isotherme, limitée aux faibles concentrations en acide sulfurique comprend d'abord une petite branche AB (fig. 1). On voit que toutes les solutions correspondant à AB, en particulier A sont en équilibre avec $\text{SO}_4\text{Gl}, 5\text{H}_2\text{O}$. Une solution invariante B sépare le domaine du pentahydrate de celui du tétrahydrate. Ce diagramme a été tracé à l'aide des nombres du tableau ci-dessus :

Isotherme de — 17°5

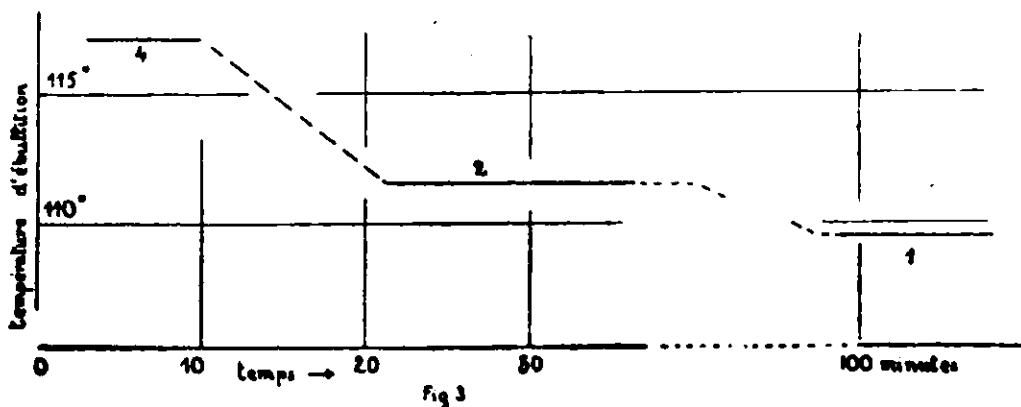
Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
SO_4Gl 0/0	SO_4H_2 0/0	SO_4Gl 0/0	SO_4H_2 0/0	SO_4Gl 0/0	SO_4H_2 0/0	
24,8	0	—	—	—	—	$\text{SO}_4\text{Gl}, 5\text{H}_2\text{O}$
22,2	3,5	26	3	41,0	1,4	—
20,2	6,0	26	5	38,6	2,7	—
19,0	7,5	26	6	40,3	3,0	—
18,0	8,9	26	7	—	—	$\text{SO}_4\text{Gl}, 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Gl}, 4\text{H}_2\text{O}$ (point B)
	10,8	24	9	—	—	$\text{SO}_4\text{Gl}, 4\text{H}_2\text{O}$

On en conclut donc qu'à partir de $-16^{\circ},4$ jusqu'à $-18^{\circ},5$ le pentahydrate constitue la phase stable dans le système H_2O-SO_4Gl et que $-21^{\circ},5$ est la température d'eutexie labile du tétrahydrate.

La courbe de solubilité du sulfate de glucinium dans l'eau se compose donc de la courbe de glace DE E', du tronçon EF relatif au pentahydrate, de la courbe du tétrahydrate FG (fig. 2). Celle-ci se prolonge facilement jusqu'à l'ébullition de la solution saturée. Les 6 valeurs indiquées par Schreiner et Sleverts (3) entre 0° et 110° se placent à peu près sur notre courbe.



Mais la température d'ébullition de la solution saturée en sulfate de glucinium subit en fonction du temps des variations très appréciables comme l'indique la figure 3. Elle passe par 3 paliers successifs qui correspondent chacun à la formation d'une phase solide bien définie.



Le même phénomène s'observe pour la solubilité. A toute température comprise entre la température d'ébullition de la solution et $88^{\circ},4$, la solubilité atteint un premier palier, diminue, atteint un deuxième palier, diminue encore et se fixe à une dernière valeur. Une telle expérience peut durer quelques mois. L'analyse a donné pour composition des phases solides correspondant aux différents paliers de solubilité ou d'ébullition: SO_4Gl , $4H_2O-SO_4Gl$, $2H_2O-SO_4Gl$, H_2O .

Les expériences faites à différentes températures permettent de tracer la courbe de solubilité de chacun de ces hydrates au moyen des nombres du tableau suivant.

Le tétrahydrate est en équilibre labile avec la solution au-dessus de 76° . A partir de cette température le monohydrate constitue l'hydrate stable. Les équilibres correspondants s'établissent très lentement, après plusieurs mois.

On peut déterminer les points J K indirectement par extrapolation à partir des valeurs de la solubilité du sulfate de glucinium dans les mélanges d'eau et d'acide sulfurique.

Le dihydrate est toujours à l'état labile bien que sa durée d'existence puisse dépasser six mois vers 90° . La transformation du tétrahydrate en dihydrate peut être mise en évidence par analyse thermique à $88^{\circ},4$.

Le tétrahydrate subit donc au-dessus de 76° une déshydratation lente et ménagée au sein du liquide. Au-dessus de $88^{\circ},4$ la transformation se fait avec passage par

l'hydrate intermédiaire à 2 mol. g d'eau, qui échappe à la méthode brutale de déshydratation à sec à température linéairement croissante, par contre rapide; on a, à température constante,



Température	Solubilité pour 100 g de solution	Phase solide
— 2°	7,4	Glace
— 7°	16,9	—
— 10°	21,0	—
— 18°,5	24,0	Glace et $\text{SO}_4\text{Gl}, 5 \text{H}_2\text{O}$
— 21°,5	24,8	Glace et $\text{SO}_4\text{Gl}, 4 \text{H}_2\text{O}$ (*)
— 16°,4	25,0	$\text{SO}_4\text{Gl}, 5 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Gl}, 4 \text{H}_2\text{O}$
— 10°,5	25,2	$\text{SO}_4\text{Gl}, 4 \text{H}_2\text{O}$
— 0°,6	26,2	—
20°	28,0	—
32°,8	29,2	—
36°	30,0	—
42°	31,0	—
50°	32,6	—
61°	35,2	—
68°,8	37,6	—
75°	38,8	—
80°	40,0	— (*)
85°	41,6	— (*)
90°	43,0	— (*)
100°	46,2	— (*)
117°	51,6	—
88°,4	42,6	$\text{SO}_4\text{Gl}, 2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Gl}, 4 \text{H}_2\text{O}$ (*)
101°	43,0	— (*)
110°	43,2	— (*)
76°	39,0	$\text{SO}_4\text{Gl}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Gl}, 4 \text{H}_2\text{O}$ (*)
100°	30,0	—
109°,4	26,4	—

(*) Équilibres labiles.

Notons que nous avons déterminé le sulfate de glucinium contenu dans la solution prélevée en dosant l'ion glucinium à l'état de glucine par précipitation au moyen de l'ammoniaque à l'ébullition ou l'ion sulfurique à l'état de sulfate de baryum. On trouve, aux erreurs d'expérience près, le même résultat; c'est dire que pour les concentrations envisagées, l'hydrolyse du sulfate de glucinium peut être négligée, bien que les solutions soient nettement acides aux indicateurs colorés habituels, héllanthine par exemple. Il n'en serait évidemment plus ainsi pour des solutions plus diluées. Ainsi une solution N/4, donc vingt fois moins concentrée que la solution saturée à 0° est décomposée à moitié par hydrolyse, d'après Ley (4).

Comme l'analyse directe des phases solides est sujet à caution, nous avons également déterminé leur nature, d'une façon indirecte, en traçant l'isotherme du système: $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{H}_2-\text{SO}_4\text{Gl}$ à 100°.

On ne rencontre qu'une phase solide stable: le monohydrate. L'isotherme de solubilité est formée d'une seule branche AB.

Isotherme de 100°

Solution		Ensemble		Reste		Phase solide
SO_4Gl 0/0	SO H_2 0/0	SO_4Gl 0/0	SO_4H_2 0/0	SO_4Gl 0/0	SO_4H_2 0/0	
30	0	—	—	—	—	$\text{SO}_4\text{Gl}, \text{H}_2\text{O}$
19,1	13,3	36	10	48,4	7,5	—
11,2	27,5	31	20	42,5	15,8	—
4,1	50,8	14	45	34,7	32,3	—
0,6	76,2	8	70	24,7	55,1	—
0	90	—	—	—	—	—
0	95	87,2	88	35,6	61,0	SO_4Gl
43,5	0	—	—	—	—	$\text{SO}_4\text{Gl}, 2 \text{H}_2\text{O}$ (*)
25,8	19,7	30	18	53,0	8,7	— (*)
22,2	24,4	29	21	44,8	13,7	— (*)
12,8	37,8	19	34	37,8	22,8	— (*)
4,4	64,5	12	57	26,4	44,4	— (*)
46,0	0	—	—	—	—	$\text{SO}_4\text{Gl}, 4 \text{H}_2\text{O}$ (*)
44,2	9,0	49	7,5	55,6	2,5	— (*)

Les droites solution-ensemble-reste, issues de AB convergent au point qui figure le sel $\text{SO}_4\text{Gl}, \text{H}_2\text{O}$. La solubilité du sulfate de glucinium s'abaisse toujours par

addition d'acide sulfurique et devient nulle quand la concentration en acide s'élève à 90 0/0.

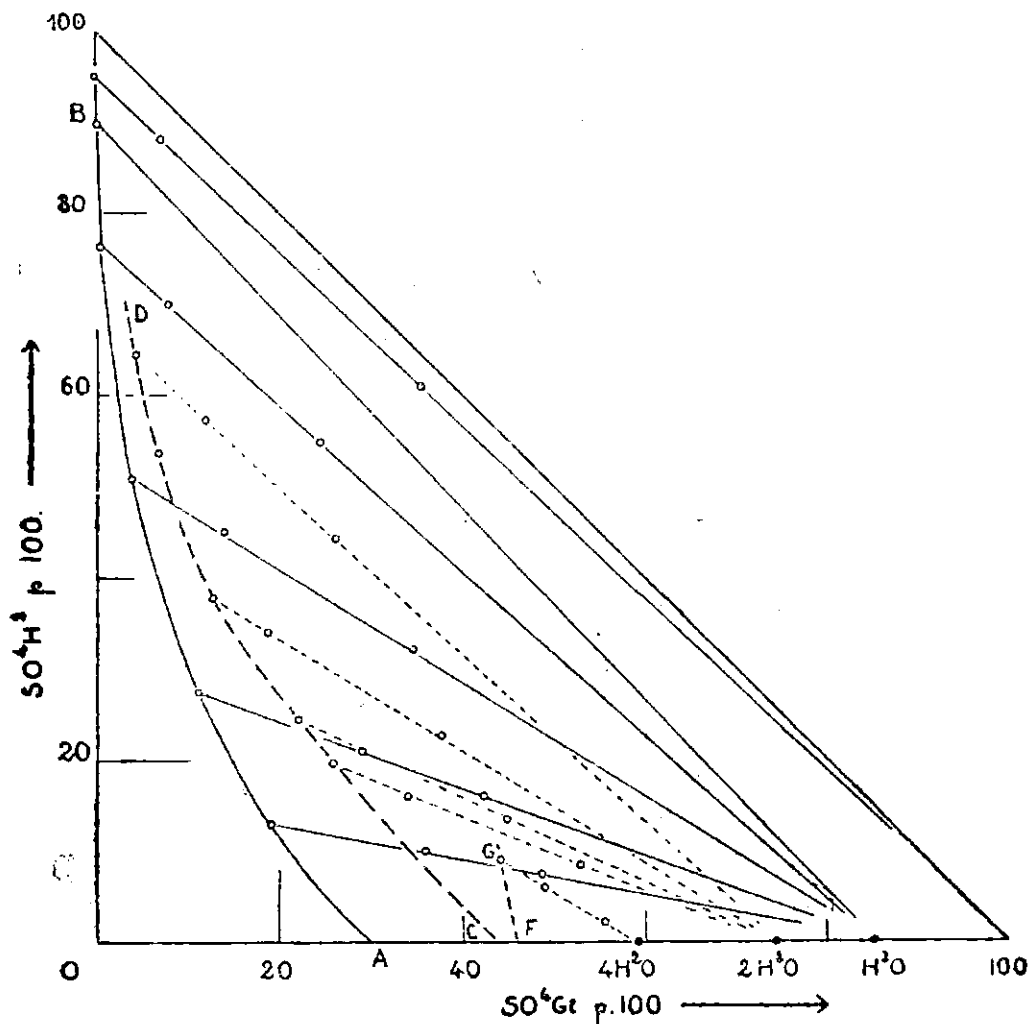


Fig. 4.

Le sulfate de glucinium est donc insoluble dans les mélanges contenant plus de 90 g d'acide pour 100 g de solution. Pour les très fortes concentrations en acide, plus de 95 0/0 de monohydrate perd son eau et se transforme en sel anhydre.

Les équilibres sont très lents à s'établir surtout quand la teneur en acide décroît. On y aboutit un peu plus rapidement en ajoutant peu à peu l'eau au mélange acide sulfurique-sulfate de glucinium.

La courbe AB présente un double intérêt : on voit d'abord que le monohydrate est bien la phase stable à 100° dans le système H_2O-SO_4Gl et on obtient par extrapolation la valeur de la solubilité du sulfate de glucinium dans l'eau (point A).

Le passage du tétrahydrate au monohydrate, en présence d'acide sulfurique, se fait aussi par étapes, d'autant plus rapidement que la solution est plus riche en acide sulfurique. Les équilibres labiles du tétrahydrate (courbe FG) sont peu tenaces et la déshydratation de $SO_4Gl, 4H_2O$ en $SO_4Gl, 2H_2O$ s'opère très vite; après 1 heure déjà quand la solution renferme 10 0/0 d'acide sulfurique. Par contre la durée d'existence du dihydrate est telle qu'on peut facilement prendre les équilibres relatifs à la courbe CD comme stables. En effet, lorsqu'on fait un prélèvement de solution et de solide après 1 jour, et un autre 1 mois plus tard, on ne constate absolument aucune évolution. Solution et solide n'ont pas varié et pourtant l'équilibre stable n'est pas atteint. On a un équilibre labile qu'on peut détruire par ébullition ou en continuant d'agiter imperturbablement.

Ceci explique l'efficacité de la recette de fabrication du dihydrate donnée par de nombreux auteurs dont F. Krauss et A. Gerlach (5), F. Taboury (6) qui ajoutent simplement de l'acide sulfurique de n'importe quelle dilution à des cristaux de tétrahydrate.

Ce phénomène se présente à toute température, mais à température inférieure à 76° on peut rencontrer d'abord le tétrahydrate en employant de l'acide trop dilué.

Le diagramme montre également la possibilité d'aboutir au sulfate anhydre

par addition d'acide sulfurique concentré à du sulfate de glucinium déjà partiellement déshydraté comme Lebeau (7) et Taboury (6) l'avaient constaté.

Résumé et conclusions.

Contrairement à ce qu'on avait signalé, en plus de l'hydrate usuel à 4 mol. g d'eau, les phases SO_4Gl , $5\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{Gl}$, $2\text{H}_2\text{O}$ et SO_4Gl , H_2O peuvent être en équilibre avec les solutions saturées de sulfate de glucinium.

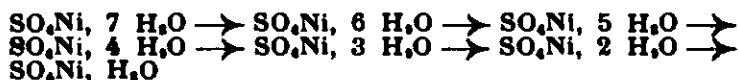
Le pentahydrate signalé pour la première fois, n'est stable qu'entre $-18^{\circ},5$ et $-16^{\circ},4$. Le dihydrate, qu'on n'avait obtenu comme le monohydrate que par déshydratation à sec ou par l'acide sulfurique, existe seulement comme phase solide labile entre $88^{\circ},4$ et $111^{\circ},6$ bien que sa durée d'existence puisse atteindre plusieurs mois malgré une vie agitation.

Le tétrahydrate est stable entre $-16^{\circ},4$ et 76° ; au delà c'est le monohydrate, auquel on n'aboutit qu'avec une extrême lenteur.

Ces conclusions sont à rapprocher de celles que nous avons déjà obtenues avec les sulfates de nickel (8), de cobalt (9), de manganèse (10) et de zinc (11).

Dans chacun de ces cas nous avons pu observer, en solution, la formation d'un tétrahydrate, d'un dihydrate, d'un monohydrate et l'existence d'un domaine de température dans lequel on peut faire subir à la phase usuelle une déshydratation à température constante au sein de la solution avec passage par des phases successives intermédiaires.

La similitude des résultats obtenus avec les sulfates de cinq métaux différents nous autorise à attribuer à cette méthode de déshydratation une efficacité particulière puisque dans certains cas, comme celui du sulfate de nickel, elle a permis de mettre en évidence les 6 transformations successives :



qui échappent à toutes les méthodes de déshydratation par voie sèche. De plus on ne risque pas d'attribuer une composition définie à un mélange de deux hydrates.

(1) M. LÉVI-MALVANO, *Zell. Anorg. Chem.*, 1906, 42, 447. — (2) F. WIRTH, *Zell. Anorg. Chem.*, 1913, 79, 357. — (3) L. SCHRÖDER et A. SIEVERTS, *Zell. Anorg. Chem.*, 1935, 224, 167. — (4) LEY, *Zell. Physik. Chem.*, 1899, 89, 199. — (5) F. KRAUSS et H. GERLACH, *Zell. Anorg. Chem.*, 1924, 140, 61. — (6) TABOURY, *C. R.*, 1914, 159, 180. — (7) P. LEBEAU, *Ann. Chim. et de Phys.* (7), 1899, 16, 457. — (8) A. CHRÉTIEN et R. ROHMER, *C. R.*, 1934, 198, 92. — (9) R. ROHMER, *C. R.*, 1938, 200, 1573. — (10) R. ROHMER, *C. R.*, 1939, 222, 315. — (11) R. ROHMER, *C. R.*, 1940, 210, 669.

Laboratoire de Chimie Minérale, Sorbonne.

N° 68. — Sur les polysulfures de calcium; par M. A. A. SANFOURCHE (15.4.43).

Étude des réactions de préparation des polysulfures de calcium à partir du soufre et de l'hydroxyde ou du monosulfure de calcium; avec ce dernier, on a mis en évidence la formation comme corps intermédiaires de sulphydrate et d'hydroxyde de calcium, ainsi que d'hydrogène sulfuré.

Le polysulfure de calcium en solution a toujours une composition comprise entre S_2Ca et S_4Ca ; il a tendance à s'hydrolyser avec formation de thiosulfate et dégagement d'hydrogène sulfuré. L'oxygène le transforme également en thiosulfate avec dépôt de soufre.

La concentration des solutions de polysulfures provoque le dépôt d'oxysulfures qui, bien que cristallisés, n'offrent pas une composition constante et paraissent à l'analyse constitués par des combinaisons moléculaires de trisulfure et d'hydroxyde.

Parmi les polysulfures alcalins et alcalino-terreux, ceux de calcium sont les moins connus quant à leur constitution, bien qu'ils présentent une importance industrielle et soient fabriqués en quantité en vue de leur emploi en phytopharmacie. Ceci paraît tenir au fait qu'ils n'existent qu'en solution, sans qu'on ait réussi à les obtenir à l'état pur et cristallisé, et que ces solutions contiennent toujours des substances étrangères, en raison de leur mode même de préparation. Le présent travail a surtout pour but de vérifier les conditions de préparation et de préciser leur influence sur la présence des impuretés.

Préparation.

1° Le plus ancien procédé, encore suivi dans la fabrication extemporanée pour les usages agricoles, consiste dans l'ébullition d'un lait de chaux additionné de soufre à un état de division convenable, généralement de soufre en fleur. Le mécanisme

de la réaction est connu (1), on sait qu'il se forme, outre le polysulfure, du thio-sulfate :



Cependant, on trouve encore, même dans des traités récents, l'indication de la formation de sulfite au lieu de thiosulfate; l'analyse de la solution démontre l'absence de sulfite, ou sa présence à l'état de traces*, tandis que le thiosulfate se trouve dans les proportions voulues par la réaction (1). D'autre part, il est facile de vérifier que le sulfite ne peut exister en présence du polysulfure : alors qu'il est insoluble dans l'eau, il se dissout instantanément à froid dans une solution de polysulfure, et l'analyse montre qu'il se passe la réaction :



Une autre question qui se pose au sujet de la réaction (1) concerne la valeur de l'exposant n : quelles sont ses limites quand la proportion de soufre réagissant varie dans un sens ou dans l'autre? On a reconnu depuis longtemps que la limite supérieure est représentée par le pentasulfure, bien que Reckendorfer (2) pense que dans certaines circonstances il puisse être dépassé; Tartar (1) admet qu'il se forme d'abord du tétrasulfure, et que si le soufre est en excès, il se continue au tétrasulfure par une réaction secondaire pour donner du pentasulfure. Nous n'avons fait aucune constatation permettant d'affirmer que la formation du pentasulfure se passe en deux stades; si le soufre est en proportion convenable, on trouve du pentasulfure dès le début de la réaction.

D'autre part, on pourrait croire que si la chaux est en excès, il se forme des polysulfures de plus en plus pauvres en soufre, comme c'est le cas pour les polysulfures alcalins; il n'en est rien, il est impossible par cette voie d'obtenir en solution des composés inférieurs au tétrasulfure. De fait, la littérature n'en mentionne aucun, et les solutions ont toujours la composition S_5Ca , plus le thiosulfate et un peu de sulfhydrate, la chaux en excès subsistant telle quelle. Ce fait a déjà été signalé par Tartar (1), mais d'une façon peu explicite; nous l'avons confirmé de la façon la plus nette en faisant réagir sur une quantité fixe de chaux des proportions croissantes de soufre : la composition des polysulfures en solution est toujours comprise entre S_5Ca et S_4Ca .

2° Nous avons étudié particulièrement le procédé de préparation consistant à faire réagir le monosulfure de calcium sur le soufre, tous deux en suspension dans l'eau (notons pour n'y plus revenir que la réaction par voie sèche n'a pas lieu : le mélange chauffé plusieurs heures en creuset fermé à 350° ne contient que des traces de polysulfure). Le sulfure utilisé provenait de la réduction du sulfate pur par l'oxyde de carbone vers 900° ; il contenait : $\text{SCa} = 97,71 \text{ CaO} = 0,55$; $\text{SO}_3\text{Ca} = 1,13$. Certains essais utilisaient un sulfure industriel à 69 0/0 SCa ; ils conduisent aux mêmes résultats que le sulfure pur.

Comme dans la préparation à partir de la chaux, les solutions de polysulfure obtenues ont toujours des compositions comprises entre S_5Ca et S_4Ca ; nos nombreuses expériences avec les proportions les plus variées de matières premières nous ont donné comme valeurs extrêmes de n 4,08 et 4,98. La matière première en excès se retrouve telle quelle si c'est le soufre, partiellement hydrolysée en sulfhydrate si c'est le monosulfure; c'est pourquoi les préparations de tétrasulfure faites avec excès de monosulfure renferment toujours un peu de sulfhydrate, tandis que celles de pentasulfure, comportant un excès de soufre, n'en renferment pas.

A première vue, la réaction semble se passer suivant le schéma très simple :



On devrait donc aboutir à des solutions exemptes de thiosulfate; mais si l'on observe que les substances mises en œuvre sont l'une et l'autre tout à fait insolubles, on est amené à penser que des produits intermédiaires solubles doivent intervenir; et laisser probablement des vestiges de leur intervention. Le plus simple de ces produits est le sulfhydrate, qui est soluble et que l'on sait pouvoir se former par hydrolyse du monosulfure.

Afin de nous mettre à l'abri de l'influence de l'oxygène et du gaz carbonique de l'air, nous avons réalisé nos préparations dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et parcouru par un courant de gaz inerte, azote ou hydrogène; ce gaz ne s'échappait qu'après barbotage dans une solution de soude destinée à retenir l'hydrogène sulfuré dont la formation avait été constatée par des essais préliminaires. La réaction achevée, on analysait le contenu du ballon et la soude.

Voici le résultat de trois préparations ainsi conduites, la première avec excès de monosulfure, la deuxième avec la proportion correspondant à la formation de

(*) Analyse suivant la méthode de Geschwind et Clicques, d'après le *Traité d'analyse* de Caron et Raquet, Paris, Vulbert, 1934, p. 105.

S_5Ca , la troisième avec excès de soufre, le volume d'eau étant dans tous les cas 250 cm³ :

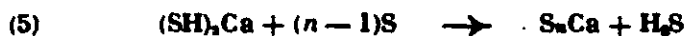
	I	II	III
Poids de monosulfure.....	5 g	3,6 g	3,2 g
Poids de soufre.....	4,8 g	6,4 g	8 g
Valeur de l'exposant n	4,08	4,71	4,80
Polysulfure formé.....	7,45 g	8,81 g	8,15 g
$Ca(SH)_2$	0,265 g	0	0
S_2O_5Ca	0,645 g	0,280 g	0,302 g
H_2S	0,087 g	0,061 g	0,076 g

Le dosage du soufre total à l'état de sulfate de baryum, après oxydation par l'eau oxygénée, coïncide à moins de 1 0/0 près avec le soufre calculé des divers composés trouvés, pourvu qu'il soit opéré sur des solutions fraîches; ceci exclut la présence de composés autres que ceux indiqués.

La formation d'hydrogène sulfuré, de thiosulfate et de sulfhydrate permet d'interpréter ainsi la suite des réactions : il y a d'abord hydrolyse du monosulfure, formant du sulfhydrate et de la chaux :



Puis le sulfhydraté et le soufre réagissent pour donner le polysulfure, avec dégagement d'hydrogène sulfuré :



Enfin, le sulfhydrate se reforme par action de l'hydrogène sulfuré sur la chaux, d'après une réaction équilibrée :



Mais comme la réaction (4) a fourni un excès de chaux par rapport à celle entrant dans la réaction (6), cet excès réagit pour son compte sur le soufre suivant (1), d'où la formation de thiosulfate, en quantité prépondérante par rapport aux deux autres sous-produits, dont on ne trouve que des quantités minimes. D'ailleurs, le sulfhydrate est absent quand on opère avec un excès de soufre, en vertu de la réaction (5); mais il prend naissance si le soufre est en défaut. Il disparaît assez rapidement des solutions conservées.

L'ensemble de ces réactions est rapide si les matières premières sont dans un état de division convenable, ce qui est une preuve supplémentaire de la nécessité de l'intervention de composés solubles; les préparations citées plus haut ont duré la première 30 minutes, les deux autres 15 minutes. Si l'on prolonge l'ébullition, la quantité de polysulfure diminue, pendant que s'accroissent le dégagement d'hydrogène sulfuré et l'accumulation de thiosulfate. Ces phénomènes seront étudiés avec les propriétés des solutions.

La formation des polysulfures à partir du monosulfure s'accomplit même à froid, bien que beaucoup plus lentement qu'à l'ébullition, et elle procède de la même façon; mais l'état de division des matières premières et l'agitation jouent un rôle bien plus important que dans la préparation à chaud. En présence d'un excès de soufre, et dans un volume de 1 litre on trouve :

Durée.....	1 jour	2 jours	3 jours	5 jours	6 jours
Valeur de l'exposant n	4,64	4,71	4,74	4,87	4,93
Polysulfure	36,54 g	54,9 g	63,8 g	69,6 g	76,0 g
S_2O_5Ca	2,6 g	3,0 g	3,14 g	4,6 g	9,9 g

Le rapport entre polysulfure et thiosulfate varie peu, sauf le 6^e jour; mais la dernière analyse avait été précédée d'une filtration à l'air libre, dont le contact provoque, comme nous le verrons plus loin, la formation rapide de thiosulfate. L'exposant n se rapproche régulièrement de la valeur 5; la part relative des réactions secondaires est sensiblement la même à froid qu'à l'ébullition.

Propriétés des solutions.

Les propriétés qui ont été le plus étudiées concernent l'action de l'oxygène et de l'acide carbonique, parce qu'elles sont en corrélation avec les emplois agricoles des polysulfures, au point de vue des phénomènes se passant au contact de l'air; c'est cet aspect que concernent surtout les travaux de Reckendorfer (2). Il y a lieu aussi d'envisager l'hydrolyse: ces solutions sont stables quand elles sont conservées en récipients pleins et bouchés, mais il n'en reste pas moins qu'elles ont tendance à l'hydrolyse suivant une réaction du type :



Cette tendance est favorisée soit par barbotage d'un gaz inerte, qui déplace l'équilibre en entraînant l'hydrogène sulfuré, soit surtout par l'ébullition, qui agit de même, mais beaucoup plus rapidement. Par exemple, si l'on prolonge l'ébullition de la solution II dont nous avons vu plus haut la préparation, en recueillant l'hydrogène sulfuré dégagé, on constate les variations suivantes de sa composition :

	15 minutes	1 heure	3 heures	6 heures	9 heures
Valeur de l'exposant ν .	4,71	4,74	4,80	4,57	4,52
Polysulfure	8,81 g	9,10 g	7,82 g	6,07 g	4,48 g
S_2O_3Ca	0,280 g	0,665 g	1,675 g	2,82 g	4,025 g
SH_2 dégagé.....	0,061 g	0,32 g	0,958 g	1,65 g	2,237 g

Le maximum de polysulfure ayant été formé entre 15 minutes et 1 heure, sa décomposition suivant (7) se poursuit régulièrement à une allure sensiblement linéaire; les rapports entre le polysulfure disparu et les produits de sa décomposition, sans satisfaire exactement à ce qu'exigerait la réaction (7), ne s'en éloignent cependant pas trop. Le contrôle du soufre total après oxydation montre l'absence de quantités appréciables de composés autres que ceux figurant dans le tableau; on trouve par exemple dans la solution après 9 heures d'ébullition et dans la lessive de soude, 7,500 g de soufre, alors que le total de celui figurant dans les corps dosés atteint 7,302 g. Le léger écart de ces deux chiffres doit être mis au compte de l'incertitude des méthodes d'analyse.

Enfin, dans les solutions qui contiennent du sulphydrate au moment de leur préparation, celui-ci disparaît spontanément au bout de deux ou trois jours.

Action de l'oxygène.

L'action de l'oxygène a lieu suivant :



Cette réaction se passe à l'exclusion de tout autre (en particulier sans dégagement d'hydrogène sulfuré) et procède d'une façon sensiblement linéaire avec le temps; elle est d'autant plus rapide que les solutions sont plus diluées, que la température est plus élevée et que la concentration en oxygène est plus grande. Des volumes de 200 cm³ d'une solution de polysulfure de composition voisine de S_2Ca ont été traités par barbotage d'un courant d'oxygène, ou d'air exempt de CO_2 , dans des conditions variées; la transformation a été complète dans les intervalles suivants :

Solution à 105 g S_2Ca par litre, air à température ambiante	260 h.
— — — — — air à 100°.....	18 h.
— — — — — oxygène à température ambiante	55 h.
— — — — — oxygène à 100°	12 h. 30
Solution à 21 g S_2Ca par litre, air à température ambiante	28 h.
— — — — — air à 100°.....	13 h. 30

Le soufre mis en liberté n'apparaît pas immédiatement, mais après un temps variable avec les conditions de l'expérience; dans le cas du tétrasulfure, les premières portions de soufre se combinent avec le sulfure non encore oxydé pour donner du pentasulfure; quand tout le pentasulfure susceptible de se former a pris naissance, le soufre précipite sous forme octaédrique, les cristaux s'accroissant peu à peu jusqu'à devenir discernables à l'œil nu.

Nous n'avons relevé aucun indice de certaines réactions indiquées par Reckendorfer, telles que $S_2Ca \longrightarrow SCa + 4 S$, ou $S_2Ca + 2 O_2 \longrightarrow SO_3Ca + 4 S$; nous n'avons pas non plus constaté comme lui la disparition partielle du thiosulfate formé. Il est vrai que ses conditions opératoires étaient très différentes des nôtres, puisqu'il étalait ses solutions sur des lames de verre; elles devaient s'évaporer rapidement, et l'action de l'air n'avait plus lieu sur les polysulfures, mais sur leurs produits de transformation, les oxysulfures en particulier.

Action du gaz carbonique.

Le gaz carbonique agit comme le ferait tout autre acide et décompose rapidement les polysulfures suivant :



Nous n'avons pas constaté de réactions intermédiaires, en particulier la formation de polysulfures d'hydrogène que signale Reckendorfer.

Formation des oxysulfures.

Quand on concentre les solutions de polysulfures de calcium en vue de leur cristallisation, que ce soit par évaporation lente ou par ébullition sous la pression atmosphérique ou sous pression réduite, on ne peut éviter les phénomènes d'hydrolyse exposés plus haut, qui les altèrent de plus en plus, et on aboutit à des dépôts solides non de polysulfures purs, mais d'oxysulfures. Plusieurs de ceux-ci sont cités comme des composés définis : Herschell (3) indique S_2Ca , 2 CaO , 10 ou 11 H_2O ; Schone (4) S_2Ca , 4 CaO , 18 H_2O ; Geuther (5), qui discute les expériences de Schone, S_2Ca , 3 CaO , 14 H_2O .

Au contraire, nous n'avons pas réussi à obtenir des corps de composition constante; d'une façon générale, les dépôts cristallins ne peuvent se laver sans subir des transformations révélées par leur changement d'aspect. Que l'on lave à l'eau ou à l'alcool, la couleur passe progressivement du rouge ou de l'orangé au jaune clair; l'analyse montre qu'à mesure que les lavages se prolongent, la teneur en polysulfure diminue, celle en chaux augmente. Cependant, l'examen microscopique montre des corps toujours bien cristallisés, sans présence de substances amorphes, ce qui tend à prouver que ce ne sont pas de simples mélanges. Dans ces cristaux l'exposant n du soufre est variable et inférieur à 4.

Par exemple, 200 cm^3 de solution contenant par litre 325 g de polysulfure $S_{n,22}Ca$, 23,6 g S_2O_2Ca et 18,5 g $Ca(SH)_2$, étant concentrés de moitié, abandonnent un dépôt cristallin qui est essoré, lavé à l'eau, puis à l'alcool à 50°, à l'alcool absolu et à l'éther; l'analyse lui assigne pour composition $S_{n,22}Ca$, 2,6 $Ca(OH)_2$, 8,4 H_2O , plus 1,7 0/0 S_2O_2Ca . L'eau-mère contient par litre 562 g de polysulfure $S_{n,22}Ca$, 35 g S_2O_2Ca , pas de sulfhydrate; au cours de la concentration, il s'est dégagé 2,53 g H_2S . D'après cela, on peut admettre que la concentration a provoqué une réaction du type :



qui se traduit par l'élévation de l'exposant n pour le sulfure restant en solution, par sa diminution dans l'oxysulfure qui se dépose.

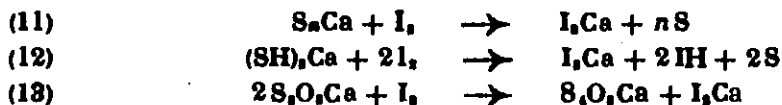
5 g de cet oxysulfure ont été agités avec 100 cm^3 d'eau, essorés et lavés comme la première fois; leur poids est alors réduit à 4,2 g, leur composition est $S_{n,22}Ca$, 4,1 $(OH)_2Ca$, 10 H_2O , plus 0,45 0/0 S_2O_2Ca . 3,25 g de ces derniers cristaux subissent le même traitement, qui les réduit à 2,7 g de composition $S_{n,22}Ca$, 5,06 $(OH)_2Ca$, 8,5 H_2O , plus 0,2 0/0 S_2O_2Ca . L'état cristallin subsiste, les cristaux prennent seulement un aspect de plus en plus fragmenté, et une nuance de plus en plus pâle.

Les oxysulfures de calcium seraient donc constitués par des combinaisons moléculaires de trisulfure et d'hydroxyde, la teneur en ce dernier n'étant pas définie, mais augmentant à mesure que l'on multiplie les lavages.

Quand l'évaporation des solutions de polysulfures est poussée trop loin, la décomposition est plus accentuée et libère du soufre, même à froid.

Méthodes d'analyse.

Nous avons vu que les solutions de polysulfures peuvent contenir, à côté de leur constituant principal, du sulfhydrate et du thiosulfate, éventuellement du sulfate apporté par les matières premières, mais pas de sulfite. La méthode suivante permet de doser ces divers sels et de connaître la composition du polysulfure : une prise de volume convenable suivant la concentration est titrée par l'iode, qui réagit ainsi sur les divers constituants :



1 cm^3 de solution 0,1 n d'iode correspond d'après (11) à 0,002 g de calcium du polysulfure, d'après (12) à 0,00265 $(SH)_2Ca$, d'après (13) à 0,0152 g S_2O_2Ca . On titre ensuite s'il y a lieu l'acide engendré par le titrage à l'iode d'après (12), ce qui donne le sulfhydrate : 1 cm^3 d'acide 0,1 n formé correspond à 2 cm^3 de liqueur d'iode et 0,0053 g $(SH)_2Ca$, avec libération de 0,0032 g de soufre. La liqueur dans laquelle ces titrages ont été effectués contient en suspension le soufre du sulfhydrate et du polysulfure; on acidifie par l'acide chlorhydrique, fait bouillir pour le rassembler, on le filtre sur creuset de Gooch, lave, sèche à 100° et pèse. Le soufre provenant du sulfhydrate, connu d'après le titrage d'acidité, étant déduit, le reste est attribué au polysulfure. D'autre part, une prise de solution initiale est malaxée quelques minutes avec une bouillie claire de carbonate de plomb, qui précipite les sulfures et le sulfhydrate; on filtre et titre le thiosulfate dans la liqueur filtrée, ce qui permet de connaître la part de la réaction (13) dans le titrage par l'iode.

De ces divers éléments, il est facile de déduire les constituants de la solution étudiée, et de calculer l'exposant n .

Sur une prise spéciale, on recherche et dose s'il y a lieu l'ion SO_4 , en acidifiant par l'acide chlorhydrique, faisant bouillir et filtrant pour éliminer le soufre; le filtrat est précipité par le chlorure de baryum, on pèse le sulfate de baryum.

La présence de sels de la série thionique, s'il en existait, ne pourrait être constatée que par voie indirecte; une prise de solution étant oxydée par l'eau oxygénée ammoniacale à l'ébullition, le soufre de toute origine est transformé en ion SO_4 , que l'on dose et que l'on compare au total du soufre déjà dosé sous ses diverses formes; s'il y a un excédent appréciable, il est attribué aux thionates.

(1) DIVERS et SHIMIDZU, *J. Chem. Soc.*, 1884, 46, 270; THATCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, 30, 63; H. V. TARTAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1914, 36, 495; ROBINSON et SCOTT, *J. Chem. Soc.*, 1931, 124, 693. — (2) RECKENDORFER, *Phytopathol. Zell.*, 1937, 10, 306; 1938, 11, 423. — (3) HERSCHELL, *Ann. Ch. Ph.* (2), 1820, 16, 353. — (4) SCHONE, *Pogg. Ann.*, 1862, 117, 77. — (5) GEUTHER, *Lieb. Ann.*, 1884, 224, 181.

(Laboratoire de Recherches
de la Compagnie de Saint-Gobain.)

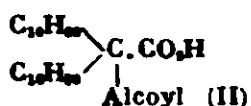
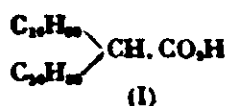
**N° 69. — Des acides gras supérieurs α -substitués (1^{er} mémoire).
par BUU-HOI et Paul CAGNIANT (23.3.43).**

Les auteurs étudient la préparation et les propriétés physiques et chimiques de quelques représentants particulièrement typiques des acides gras supérieurs porteurs de substituants hydrocarbonés en α . Ils montrent que, conformément aux prévisions théoriques, ces acides possèdent des caractères physico-chimiques tout à fait particuliers, et qui peuvent susciter des applications importantes, aussi bien en biologie que dans l'industrie.

On sait l'importance que présente le groupe des acides gras supérieurs (il est commode de désigner ainsi ceux possédant un nombre total d'atomes de carbone supérieur à 10, par exemple) dans la vie de tous les jours (alimentation, soins de propreté, etc.). Du double point de vue spéculatif et pratique, il est intéressant d'étudier le comportement des acides gras et des substances qui en dérivent, non pas tellement lorsque ces individualités chimiques se trouvent à l'état homogène (que ce soit en phase liquide, solide ou gazeuse), mais surtout lorsqu'elles sont dissoutes dans un ou plusieurs solvants donnés, ou encore lorsqu'elles viennent imprégner la surface de séparation d'un liquide et d'un gaz, de deux liquides non miscibles, d'un liquide et d'un solide, et enfin de deux solides. On peut montrer que chacune de ces possibilités présente déjà (ou pourrait présenter) des applications pratiques d'une importance considérable. Considérons, par exemple, le cas de la dissolution des acides gras et de leurs dérivés dans les solvants organiques: est-il besoin de rappeler ici que le linoléate de Ca par exemple, est soluble dans l'éther, ce qui permet de le séparer des savons calcaires des autres acides gras supérieurs? De même, l'oléate de plomb est soluble dans l'éther, ce qui permet de le séparer de ses congénères paraffiniques. En ce qui concerne les propriétés des acides gras et de leurs dérivés lorsqu'ils sont étalés sur la surface de l'eau, par exemple, on sait depuis longtemps que des films superficiels d'huile permettent aux navires d'échapper aux tempêtes. C'est là une application d'un phénomène dont l'étude constitue, à l'heure actuelle, à lui presque seul, une science: la physico-chimie des membranes monomoléculaires. Il résulte en particulier des travaux de Devaux et de Langmuir (1), que les acides gras et leurs dérivés s'étendent à la surface de l'eau (longmuir la surface qui leur est offerte est suffisante) en couches monomoléculaires, de telle manière que les groupements oxygénés hydrophiles soient attirés par la surface de l'eau, la partie hydrocarbonée étant au contraire repoussée par cette surface, en sorte que les molécules se disposent finalement dans une direction perpendiculaire à la surface de séparation. Langmuir a montré que la courbe représentant les pressions superficielles (les films oléagineux se comportant comme des fluides à 2 dimensions) en fonction des aires par molécule est sensiblement invariante par rapport au nombre d'atomes de carbone des acides gras linéaires ayant plus de 14 atomes de carbone dans leur molécule. D'un grand nombre de mesures on peut déduire que la surface occupée par une molécule d'acide gras saturé supérieur monobasique est d'environ $21 \text{ \AA}^2$ à 16° . Les esters d'acides gras bibasiques occupent la même aire moléculaire de $21 \text{ \AA}^2$, ce qui montre ainsi qu'un seul des groupements carbéthoxyle est attiré par la surface de l'eau. L'étude du comportement de l'acide iso-oléique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ a montré à Langmuir, que l'aire moléculaire est dans ce cas supérieure à celle de l'acide stéarique ($28,7 \text{ \AA}^2$ sur ClH dilué). De même, l'aire des acides éthyléniques *cis* (tels que l'acide oléique) est presque le double de celle des acides éthyléniques *trans* (cas de l'acide élaïdique) qui, eux, se rapprochent beaucoup des acides saturés. Ces différences traduisent les manières différentes avec lesquelles les molécules allongées s'attirent latéralement, et les degrés d'encombrement spatial respectifs. On conçoit donc l'intérêt

que présente l'étude de ces phénomènes de surfaces, étude qui permet souvent d'assigner une structure donnée à un acide gras dont la constitution n'est pas encore connue avec certitude. Par exemple, l'aire moléculaire de l'acide phtioïque (constituant toxique du bacille de Koch) est d'environ $38 \text{ \AA}^2$, ce qui permet, par comparaison avec ce qui se passe dans les films d'acide méthyl-di- n -octylacétique $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ d'attribuer à cet acide phtioïque la structure d'un acide dialcoylacétique (R. Robinson, E. Stenhagen) (2). Quant aux propriétés des acides gras et de leurs dérivés lorsqu'ils sont étalés sur les surfaces de séparation de deux liquides ou de liquides et solides, ou encore de deux solides, elles gouvernent probablement toute la biologie des lipoides. Une autre application de ce problème est la question de la lubrification par les matières grasses, question dont il semble inutile de souligner l'énorme importance industrielle. Rayleigh, Hardy, Langmuir, Devaux et bien d'autres ont constaté que des films invisibles de matière grasse diminuent considérablement la friction. L'étude expérimentale du phénomène a montré par la suite que ces films sont monomoléculaires. Sans insister sur la théorie de la lubrification par films, signalons dans cet ordre d'idées l'importance croissante de la pratique de ce que l'on appelle l'« arylation des huiles de graissage », c'est-à-dire la fixation de noyaux aromatiques sur les doubles liaisons des acides gras éthyléniques et de leurs dérivés, fixation qui entraîne, en même temps que la stabilisation des molécules, l'amélioration des qualités lubrifiantes et l'abaissement des points de congélation.

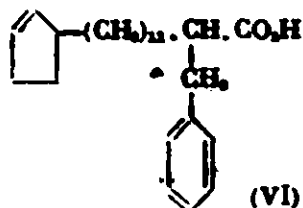
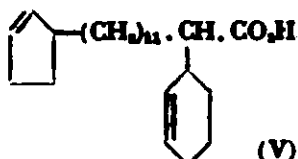
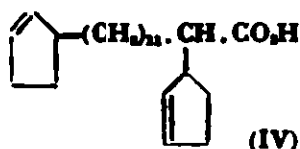
Si l'on envisage tout ce qui précède, et d'autre part, le fait que tous ces phénomènes se ramènent en fin de compte aux forces de cohésion qui attachent une molécule d'acide gras à une autre, forces qui dépendent à leur tour du degré de ramification ou de saturation des molécules, on en tire la conclusion qu'il est de toute urgence d'envisager l'étude systématique des acides gras supérieurs ramifiés. Parmi le nombre considérable de substitutions des hydrogènes des groupements $-\text{CH}_2-$ par des radicaux hydrocarbonés donnés, dans une molécule d'acide gras donné, il est évident que les modifications les plus importantes qui apparaîtront dans la molécule substituée seront surtout remarquables lorsque les substitutions envisagées se feront en α par rapport au carboxyle, c'est-à-dire au confluent du radical hydrophile et du radical hydrophobe (on peut aussi bien parler du radical « métallophile » qui provoque l'adhérence sur les surfaces métalliques et du radical « métallophobe »). Ces prévisions sont vérifiées par exemple, en biologie, par le fait remarquable observé récemment par Birch et Robinson (2), que l'acide 3-méthyl-3- n -octyl- n -undécanoïque $[\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8]_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ ne produit pas de lésions tuberculeuses chez l'organisme animal, alors que son isomère, l'acide méthyl-di- n -octyl-acétique (cité plus haut) est physiologiquement actif. Il nous a donc paru intéressant de faire la synthèse d'un certain nombre d'acides gras supérieurs portant en α par rapport au carboxyle, des groupements hydrocarbonés variés, saturés ou éthyléniques, cycliques ou linéaires. Seul de tous ces groupes de corps, celui des acides dialcoylacétiques est assez bien étudié. Chargaff (3), par exemple, a préparé un certain nombre d'acides dialcoylacétiques de hauts poids moléculaires, afin de comparer leurs propriétés à celles des acides à chaîne normale équivalents. Dans le présent travail, nous avons tout d'abord repris la synthèse de l'acide dicétylacétique (I). Ce corps a déjà été préparé par Guthzeit par la méthode classique



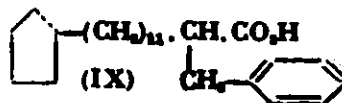
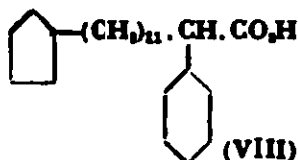
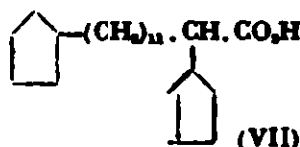
au malonate d'éthyle et à l'iodure de cétyle (4). Nous avons précisé les propriétés de cet acide gras, et comptons nous servir de ce corps comme matière première pour la synthèse d'acides dicétyl-alcoylacétiques (II). L'acide (I) présente toutes les propriétés des acides saturés extraits des cires (caractères de solubilité, par exemple); il est à remarquer que le point de fusion de cet acide ($F. 69^\circ$) est inférieur à celui de l'acide stéarique. Par action de l'iodure de méthyle sur le cétylmalonate d'éthyle sodé, nous avons préparé l'acide α -méthylstéarique (III). Cet acide possède un point de fusion ($F. 55^\circ-56^\circ$) inférieur d'une vingtaine de degrés à celui de l'acide linéaire isomère, ce qui confirme la règle énoncée par Chargaff pour les points de fusion des acides acétiques supérieurs α -substitués. L'acide (III) est isomère de l'acide tuberculostéarique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CO}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$, isolé par Anderson et Chargaff du bacille de Koch, et synthétisé ensuite par Spillmann.

Si les acides gras supérieurs substitués en α par des radicaux alcooliques sont assez bien connus grâce à leurs analogies avec des acides gras existant dans la nature, ceux qui portent des substitutions alicycliques ou aromatiques en α sont inconnus jusqu'ici. L'étude de tels corps promettait d'être intéressante, car la présence d'un cycle au voisinage immédiat de la fonction carboxyle doit apporter des perturbations certaines dans l'étalement de ces corps à la surface de l'eau, par exemple. D'autre part, la présence d'un cycle en α doit apporter également des

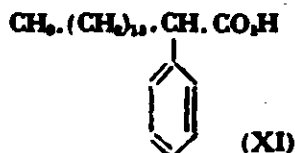
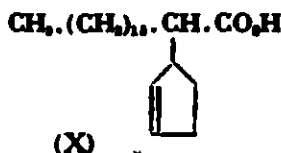
perturbations dans le potentiel des forces de cohésion, se traduisant par un abaissement notable du point de fusion. Au cours des recherches antérieures sur les acides chaulmoogriques et dihydrochaulmoogriques α -substitués (5), nous avons observé déjà que les acides α, Δ_5 -cyclopenténylchaulmoogrique (IV), α, Δ_5 -cyclo-



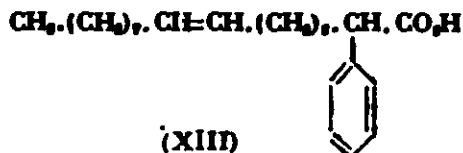
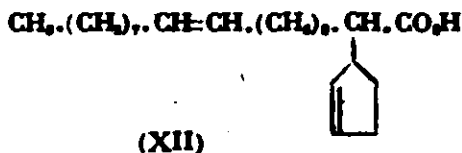
hexénylchaulmoogrique (V) et α -benzylchaulmoogrique (VI) sont liquides, ainsi que leurs dérivés d'hydrogénation correspondants, les acides α -cyclopentyl-dihydrochaulmoogrique (VII), α -cyclohexyl-dihydrochaulmoogrique (VIII), contrai-



rement aux acides α -méthyl- α, n -heptyl- ou α -allyl-chaulmoogriques (l'acide (IX) est également liquide, comme nous avons pu le constater récemment). De même, on constate que les savons alcalins des acides (IV), (V), (VII) ou (VIII) sont très peu solubles dans l'eau, alors que les températures de transformation genotypique de ces savons doivent être certainement très basses, du fait de la consistance liquide des acides libres correspondants. Dans le présent travail, nous décrivons les acides α, Δ_5 -cyclopenténylstéarique (X) et α -phénylstéarique (XI). Ces acides

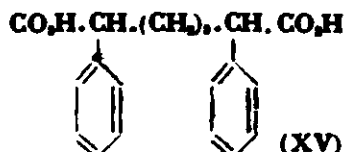
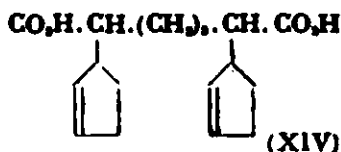


sont préparés par la méthode malonique habituelle, en partant du Δ_5 -cyclopenténylmalonate d'éthyle ou du phénylmalonate d'éthyle, et du bromure de cétyle. Le premier de ces deux acides fond à 56°, alors que le second fond notablement plus haut à 69°. Cette particularité s'explique par le caractère aromatique du noyau benzénique. Dans le but de rechercher l'influence des liaisons éthyliques dans la chaîne principale, nous avons également préparé les acides α, Δ_5 -cyclopentényl-cléylacétique (XII) et α -phényloléylacétique (XIII). L'acide (XII) est liquide;



l'acide (XIII) est solide, mais il fond relativement bas (F. 46°); une autre particularité de l'acide (XII) est son odeur rance, qui se rapproche de l'odeur de (IV) ou de (V) (les malonates d'éthyle correspondants sentent également une odeur rance).

Par condensation du 1,6-dibromohexane $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ avec deux molécules de Δ_5 -cyclopenténylmalonate d'éthyle, nous avons obtenu après saponification alcaline et acidification puis décarboxylation, l'acide α, α' -di- Δ_5 -cyclopenténylsébacique (XIV) d'un type tout à fait inconnu jusqu'à ce jour. La même méthode



de synthèse, appliquée au phénylmalonate d'éthyle, nous a fourni également, sans difficultés spéciales, l'acide α, α' -diphénylsébacique (XV). Comme il fallait s'y attendre, ces deux acides, jouissant d'une constitution symétrique, fondent relativement haut, le premier vers 145°, le second vers 150°. Ces acides perdent de

l'eau lorsqu'on les chauffe sous vide, en engendrant des résines de polymérisation.

On sait que lorsqu'on traite l'acide oléique (ou ses esters) par le benzène ou des carbures aromatiques quelconques, en présence de Cl_2Al , il se fait une fixation du noyau aromatique sur la double liaison de l'acide oléique (6). On obtient ainsi (à l'état libre ou d'esters) l'acide « phénylstéarique » industriel, dont la consistance liquide, même aux plus basses températures, trahit l'hétérogénéité chimique. Jusqu'ici, on expliquait cette consistance liquide par la supposition que le produit de phénylation de l'acide oléique est constitué par un mélange des deux acides possibles : 10-phénylstéarique (XVI) et 9-phénylstéarique (XVII). Nous avons



(XVI)



(XVII)

soumis cette hypothèse au contrôle de l'expérience, et trouvé qu'elle est fautive, car l'acide (XVI) préparé selon Harmon et Marvel (7), fond comme l'indiquent ces auteurs, vers 41° , et l'acide (XVII) fond vers 38° ; or, les mélanges de ces deux acides purs en toutes proportions, ont pu être obtenus solides par un refroidissement suffisant, alors que l'acide « phénylstéarique » obtenu par arylation ne peut être amené complètement à l'état solide à ces mêmes températures. Par contre, cette anomalie est facilement explicable si on suppose que Cl_2Al provoque des isomérisations de l'acide oléique ou de ses dérivés par déplacement de la double liaison (de pareilles isomérisations ont déjà été observées chez l'acide oléique, en particulier dans la fusion alcaline de ce corps). Ces déplacements de la double liaison ont pour effet de multiplier le nombre des acides phénylstéariques obtenus dans l'arylation, et par conséquent, le produit de la réaction est incapable de se solidifier, même à de très basses températures. Cette complexité rend également compte du fait que, dans la rectification de l'acide « phénylstéarique » ou de ses esters, il est impossible de distinguer un palier de distillation quelconque, correspondant à l'un ou à l'autre des deux acides (XVI) et (XVII), alors que dans l'arylation de l' ω -undécylénate d'éthyle par le benzène en présence de Cl_2Al , Fourneau et Baranger (8) ont pu obtenir deux paliers dans la distillation du produit de réaction (paliers correspondants aux acides 10 et 11-phényl-undécyls). On conçoit aisément qu'il en est ainsi, car l'acide ω -undécylénique est beaucoup moins isomérisable que son homologue supérieur, l'acide oléique.

En étudiant d'assez près ce qui se passe lorsqu'on fait réagir le benzène sur l'acide oléique ou ses éthers en présence de Cl_2Al , nous avons pu constater la formation de substances résultant de la fixation de deux molécules (et plus) d'acide oléique ou d'oléate d'alcoyle sur une molécule de benzène. Ces substances passent en queue dans la distillation sous haut vide des produits de la réaction, et se présentent sous la forme d'huiles extrêmement visqueuses, insoludifiables. Ainsi, par exemple dans la phénylation de l'oléate de méthyle, on obtient aisément et de façon constante des quantités variables d'une huile distillant vers 280° à 300° sous 1 mm de pression, et qui se révèle à l'analyse comme étant constituée par des phénylène-distéarates de méthyle. La saponification conduit à un mélange d'acides phénylène-distéariques; le nombre de ces acides doit être considérable, car on doit envisager une isomérisation de position des radicaux stéariques sur le noyau benzénique, en plus de l'isomérisation de position du radical aromatique le long des chaînes stéariques (voir formules générales ci-dessous).



$$\left\{ \begin{array}{l} n + n' = 15 \\ p + p' = 15 \end{array} \right. \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} n = \text{ou } \neq p \\ n' = \text{ou } \neq p' \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} n + n' = 15 \\ p + p' = 15 \end{array} \right. \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} n = \text{ou } \neq p \\ n' = \text{ou } \neq p' \end{array} \right.$$

Dans les queues de distillation de l'acide « phénylène-distéarique », on peut d'ailleurs déceler la présence d'acides encore plus substitués, sur lesquels nous n'insisterons pas. Signalons toutefois que dans la fixation du benzène sur l' ω -undécylénate d'éthyle, Fourneau et Baranger ont observé également la formation de phénylène diundécylates d'éthyle. D'ailleurs, nous avons pu préparer des mélanges d'acides phénylène-distéariques en faisant agir l'acide « phénylstéarique » complexe sur l'acide oléique en présence de Cl_2Al . La constitution de ce mélange d'acides phénylène-distéariques a été déterminée par l'oxydation permanganique, laquelle a fourni en plus des acides gras intérieurs de petites quantités d'acides

phthaliques ortho et para. Il est inutile de souligner l'intérêt que présentent ces recherches pour l'industrie des mélanges « parafflow » (c'est-à-dire empêchant la congélation des lubrifiants à basse température), et pour la connaissance de la réactivité des acides arylaliphatiques et de leurs dérivés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation des bromures d'alcoyles*. — Le bromure de cétyle E_{11} : 190°-192° a été préparé en faisant bouillir pendant 24 heures à gros bouillons un mélange d'alcool cétylique, d'acide bromhydrique à 48 0/0 et de SO_2H_2 , selon la méthode indiquée dans « Organic Syntheses » (9). Le bromure d'oléyle a été préparé par la méthode à PBr_3 en milieu chloroformique; nous avons obtenu un produit très pur, E_{11} : 215°-220°, étant parti d'un alcool oléique soigneusement débarrassé des alcools saturés par une série de congélations successives. Le 1.6-dibromohexane a été préparé par la méthode à l'acide sulfurique et $BrNa$, également préconisée par « Organic Syntheses ».

2° *Cétyl-malonate d'éthyle* $CH_3-(CH_2)_{10}-CH(CO_2C_2H_5)_2$. — On a sodé 16 g de malonate d'éthyle par 2,3 g de Na dans 30 g d'alcool absolu. On ajoute ensuite 34 g de bromure de cétyle et chauffe 6 heures à reflux. Après le traitement habituel, on obtient 35 g d'un liquide E_{11} = 238°-240°, cristallisant en fines aiguilles F = 24°-25°.

3° *Dicétyl-malonate d'éthyle* $\{CH_3-(CH_2)_{10}-\}_2C(CO_2C_2H_5)_2$. — 15 g du malonate précédent sont sodés au sein de 100 cm³ de xylène par 0,8 g de Na pulvérisé. On chauffe 1 heure (dissolution complète de Na), et ajoute après refroidissement 11 g de bromure de cétyle, puis chauffe 24 heures à reflux. On décompose par de l'eau aiguisée d'acide acétique, et obtient après le traitement habituel, 15 g d'un liquide visqueux F_{11} = 305°-310°, se prenant en une masse cireuse à température ordinaire, très peu soluble dans l'alcool.

4° *Acide dicétylacétique (I)*. — Le malonate précédent est saponifié par un excès de potasse alcoolique à chaud pendant 3 heures; le sel de l'acide dicétylmalonique est peu soluble dans l'eau, et l'acide malonique libre est aisé à décarboxyler. L'acide (I) E_{11} = 330°-350° est très stable et fort peu soluble dans l'alcool. Après des cristallisations répétées, on obtient un produit F = 68°-69° comme l'indique Guthzeit. Les savons alcalins sont peu solubles dans l'eau; l'amide $C_{22}H_{44}ON$ se présente sous forme de très fines aiguilles soyeuses (du benzène), fondant vers 99°-100°.

Trouvé 2,95 N Calculé 2,76 N

5° *Acide α -méthylstéarique (III)*. — Nous l'avons préparé par méthylation du cétylmalonate d'éthyle: 12 g de ce malonate sont sodés par 0,67 g de Na pulvérisé au sein de 100 cm³ de xylène. On chauffe pour dissoudre Na, laisse refroidir, ajoute 15 g d'iodure de méthyle et reflux 24 heures. Le méthyl-cétyl-malonate d'éthyle obtenu $C_{21}H_{42}O_4$ est un liquide incolore E_{11} = 235°-240°.

Trouvé 71,92 C, 12 H Calculé 72,38 C, 11,55 H

Par saponification au moyen de potasse alcoolique, on obtient l'acide malonique correspondant $C_{19}H_{38}O_4$, cristallisant du benzène où il est peu soluble, en aiguilles brillantes fondant à 95°.

Trouvé 69,54 C, 11,53 H Calculé 70,00 C, 11,2 H

Par décarboxylation, on aboutit à l'acide (III) $C_{17}H_{34}O_4$, cristallisant de l'alcool en fines aiguilles F = 55°-56°, et donnant une amide $C_{17}H_{34}ON$ cristallisant du benzène en paillettes brillantes F = 102°-103°.

Trouvé 4,95 N Calculé 4,71 N

6° *Acide α - Δ_5 -cyclopenténylstéarique (X)*. — 12 g de Δ_5 -cyclopentényl-malonate d'éthyle (préparé par action du Δ_5 -chloro-cyclopentène sur le malonate d'éthyle sodé) sont sodés par 1,15 g de Na dans 100 cm³ de xylène; on ajoute ensuite 16 g de bromure de cétyle, reflux 48 heures et traite comme d'ordinaire. Le cétyl- Δ_5 -cyclopentényl-malonate d'éthyle $C_{29}H_{48}O_4$ est un liquide assez fluide, à odeur très nette d'huile de poisson, E_{11} = 255°-265° (rendement: 15 g). Par saponification et décarboxylation, on obtient l'acide (X), distillant à 252°-253° sous 2,5 mm, et cristallisant de l'éther de pétrole en touffes mamelonnées F = 56°.

Trouvé 78,87 C, 12,59 H Calculé pour $C_{27}H_{46}O_4$, 78,85 C, 12,0 H

L'amide correspondant $C_{27}H_{46}ON$ cristallise du benzène où il est peu soluble à froid, en belles paillettes nctueuses F = 115°-116° (avec ramollissement préalable).

Trouvé 4,13 N Calculé pour $C_{27}H_{46}ON$ 3,89 N

7° *Acide α -phénylstéarique (XI).* — Le phénylmalonate d'éthyle que nous avons employé se présente sous forme de cristaux prismatiques brillants, $F = 21^\circ$. A partir de 12,5 g de ce malonate (sodés par 1,15 g de Na dans 100 cm³ de xylène) et 16 g de bromure de cétyle (durée de réaction : 48 heures), nous avons isolé 10 g de cétyl-phényl-malonate d'éthyle $C_{28}H_{48}O_4$, liquide $E_{1,1,1} = 235^\circ-240^\circ$. Après saponification et décarboxylation, on obtient l'acide (XI), $E_{1,1,1} = 264^\circ-265^\circ$, cristallisant de l'éther de pétrole en aiguilles $F = 69^\circ$.

Trouvé 79,41 C, 11,5 H Calculé pour $C_{28}H_{48}O_4$, 80,0 C, 11,11 H

L'amide correspondant $C_{28}H_{48}ON$ cristallise du benzène en fins cristaux onctueux $F = 109^\circ$.

Trouvé 4,16 N Calculé 3,89 N

8° *Acide α,Δ_1 -cyclopentényl-oléylacétique (XII).* — La préparation de l'oléyl- α,Δ_1 -cyclopentényl-malonate d'éthyle $C_{31}H_{48}O_4$ se fait comme dans les exemples cités plus haut. On obtient une huile visqueuse, jaunâtre, d'odeur rance, très peu soluble dans l'alcool. Par saponification puis décarboxylation, on obtient l'acide (XII) sous forme d'une huile visqueuse faiblement jaunâtre, $E_{1,1,1} = 245^\circ-255^\circ$, ne cristallisant pas, même à la glacière.

Trouvé 75,40 C, 14,27 H Calculé pour $C_{31}H_{48}O_4$, 75,9 C, 13,92 H

Cet acide fournit des savons alcalins solubles dans l'eau, et un amide solide, mais se résinifiant facilement lorsqu'on essaye de le recristalliser.

9° *Acide α -phényl-oléylacétique (XIII).* — Le phényl-oléyl-malonate d'éthyle $C_{21}H_{32}O_4$ est une huile visqueuse incolore $E_{1,1,1} = 245^\circ-255^\circ$, peu soluble dans l'alcool. La saponification et la décarboxylation le transforme en l'acide (XIII), bulle $E_{1,1,1} = 240^\circ-250^\circ$ cristallisant de l'alcool en croûtes $F = 45^\circ-46^\circ$.

Trouvé 80,25 C, 11,0 H Calculé pour $C_{21}H_{32}O_4$, 80,82 C, 10,8 H

L'amide $C_{21}H_{32}ON$ correspondant cristallise du mélange benzène + ligroïne sous forme d'une masse incolore $F = 82^\circ$.

Trouvé 3,71 N Calculé 3,03 N

Les savons alcalins de l'acide (XIII) sont assez solubles dans l'eau.

10° *Condensation du 1,6-dibromohexane avec le Δ_1 -cyclopenténylmalonate d'éthyle.* — 23 g de Δ_1 -cyclopenténylmalonate d'éthyle sont sodés par 2,3 g de Na pulvérisé sous 100 cm³ de xylène. On traite ensuite par 12 g de 1,6-dibromohexane et chauffe ensuite pendant 48 heures. Après le traitement habituel, on arrive à isoler : 4 g d' ω -bromohexyl- Δ_1 -cyclopentényl-malonate d'éthyle (XVIII) bouillant vers $215^\circ-225^\circ$ sous 12 mm.

Trouvé 54,71 C, 7,63 H Calculé pour $C_{21}H_{32}O_4Br$, 55,5 C, 7,45 H

$Br.(CH_2)_6.C.(CO_2C_2H_5)_2$



(XVIII)

$(CO_2C_2H_5)_2C.(CH_2)_6.C.(CO_2C_2H_5)_2$



(XIX)

Viennent ensuite 12 g du malonate (XIX), passant sans décomposition vers $295^\circ-300^\circ$ sous 1,5 mm. environ.

Trouvé 66,94 C, 8,93 H Calculé pour $C_{26}H_{40}O_4$, 67,41 C, 8,61 H

Après saponification par la potasse alcoolique, on obtient un savon solide soluble dans l'eau et donnant après acidification au moyen de ClH , l'acide monomalonique correspondant, par perte d'une molécule de CO_2 . Cet acide cristallise du benzène en une fine poudre cristalline incolore perdant une molécule de CO_2 vers $144^\circ-145^\circ$.

Trouvé 66,22 C, 8,19 H Calculé pour $C_{26}H_{40}O_4$, 66,6 C, 7,93 H

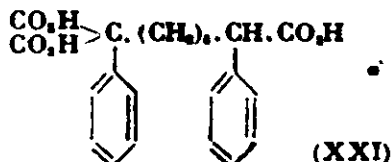
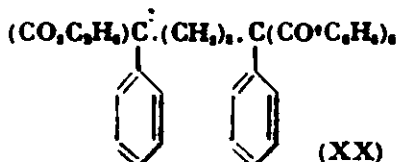
Il se forme ainsi l'acide (XIV), cristallisant du benzène en fins cristaux $F. 145^\circ$ environ.

Trouvé 79,03 C, 10,30 H Calculé pour $C_{26}H_{40}O_4$, 79,47 C, 9,93 H

Cet acide, traité à chaud par le chlorure de thionyle, puis subséquemment par l'ammoniaque concentrée donne un produit azoté qui représente probablement des amides polymérisés, à point de fusion imprécis.

11° *Condensation du 1,6-dibromohexane avec le phénylmalonate d'éthyle.* —

15 g de phénylmalonate d'éthyle sodés par 1,2 g de Na pulvérisé sous 50 cm² de xylène, sont traités par 6 g de 1,6-dibromohexane selon la technique habituelle. On n'observe pas ici la formation de monomalonate, et obtient exclusivement l' α,α' -diphényl-hexaméthylène-dimalonate d'éthyle (XX), huile très visqueuse,



$E_{\text{m.p.}} = 295^\circ\text{--}305^\circ$. Par saponification puis acidification, on obtient une décarboxylation partielle, conduisant à l'acide monomalonique (XXI), cristallisant du benzène en fine poudre $F = 149^\circ\text{--}150^\circ$ (avec ramollissement préalable):

Trouvé 68,73 C, 6,73 H Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 69,34 C, 6,54 H

Après décarboxylation totale, on obtient l'acide (XV), cristallisant également du benzène en poudre microcristalline $F = 150^\circ\text{--}151^\circ$.

Trouvé 74,11 C, 7,6 H Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 74,57 C, 7,34 H

12° Acides « phénylène-distéariques ». — La fixation du benzène sur l'oléate de méthyle en présence de Cl_3Al a été effectuée selon la méthode générale d'arylation des esters éthyléniques de Fourneau et Baranger. Après traitement, on obtient une huile assez fluide qu'on soumet à la distillation sous haut vide. On écarte tout ce qui passe en dessous de 275° environ sous 1 mm. à 1,2 mm. et qui est constitué par les phénylstéarates de méthyle, ayant entraîné plus ou moins de phénylène-distéarates de méthyle, d'ailleurs. La portion $E_{\text{b.p.}} = 280^\circ\text{--}300^\circ$ est recueillie et rectifiée 2 fois: son analyse indique la composition supposée.

Trouvé 78,13 C, 12,1 H Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 78,57 C, 11,9 H

Le produit « pur » se présente sous forme d'une huile légèrement jaunâtre, de consistance visqueuse, incongelable. Par saponification, on en tire un mélange des divers acides « phénylène-distéariques » formés, mélange se présentant sous la forme d'une huile très visqueuse, incongelable, jaune, $E_{\text{b.p.}} = 290^\circ\text{--}320^\circ$ environ.

Trouvé 78,76 C, 12,23 H Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 78,25 C, 11,80 H

Notons que, dans la rectification des produits de la phénylation de l'oléate de méthyle, on décèle aisément la présence de produits passant à des températures supérieures à 350° environ sous 1 mm, constitués sans doute par les produits de fixation de trois groupes oléiques sur un noyau benzénique. Dans la préparation de l'acide « phénylstéarique » selon la méthode de Ben Nicolet et de C. de Milt (6), on peut isoler également un mélange d'acides « phénylène-distéariques » semblable en tout point à celui dont il a été question. Pour en isoler de grosses quantités, il suffit d'employer dans la réaction une faible quantité de benzène par rapport à celle de l'acide oléique. L'oxydation du mélange des acides « phénylène-distéariques » par MnO_4K aqueux à 3 0/0 à la température ordinaire fournit des acides volatils (acide butyrique, etc.) et des traces d'acides phthalique (réaction de la fluorescéine) et téréphthalique.

(1) Voir N. K. ADAM, *The physics and chemistry of surfaces*, Oxford, 1930, p. 25 et suivantes. — (2) STENHAOEN et STALLERO, *ChcA. Centralblatt*, 1941, 11, 1611; R. ROBINSON *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 505 et suivantes. — (3) E. CHARGAFF, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 1932, 65, 745; BLEYERRO et ULRICH, *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, 1931, 64, 2504. — (4) GUTHZEIT, *Liebig's Annalen*, 204, p. 365. — (5) BUU-HOI, P. CAGNIANT et J. JANICAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, 212, 1105; BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, 8, 99. — (6) B. NICOLET et C. de MILT, *J. amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1103. — (7) HARMON et MARVEL, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, 54, 2515. — (8) E. FOURNEAU et P. BARANGER, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1931, 49, 1161. — (9) O. KAMM et MARVEL, *Organic Syntheses*, 1921, 1, 1.

N° 70. — Recherches sur les alcools γ -éthyléniques. I. Sur la préparation du pentène-4-ol-1; par R. PAUL et H. NORMANT (15.4.43).

Étant donnée la position particulière de leurs deux fonctions les alcools éthyléniques de formule générale :



constituent de précieux agents de synthèse des hétérocycles penta et hexatomiques.

Le but de cette note est de montrer que le premier terme de la série, le pentène-4-ol-1, est maintenant une matière première fort abordable; on peut l'obtenir, en effet, à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique qui, lui-même, se prépare très facilement aujourd'hui par hydrogénation du furfural.

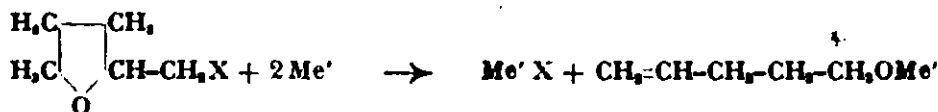
Le pentène-4-ol-1 fut d'abord préparé en réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'allylacétate (1) (2), l'allylacétylacétate (3) ou l'allylmalonate d'éthyle (4).

Dès 1933 (5), il fut établi que dans certaines conditions le magnésium réagissait sur le bromure de tétrahydrofurfuryle, pour donner du pentène-4-ol-1: en 1935, on a pu indiquer que l'action du sodium sur le chlorure ou le bromure de tétrahydrofurfuryle constituait une excellente méthode de préparation du même alcool (6). Ceci fut confirmé par Gaubert, Linstead et Rydon (7) qui firent appel à cette technique (en l'améliorant d'ailleurs) pour préparer le penténol qui leur servit à synthétiser l'acide undécylénique.

Ayant eu l'occasion de préparer d'assez grandes quantités de penténol, nous croyons utile d'indiquer les différents modes opératoires que nous avons employés, et dont certains nous ont donné entière satisfaction.

Préparation à partir du chlorure de tétrahydrofurfuryle.

La réaction :



lente et incomplète avec le magnésium, se fait mieux avec le lithium, et encore plus facilement avec le sodium ou le potassium.

Toutes choses égales d'ailleurs, elle est plus rapide avec le bromure qu'avec le chlorure de tétrahydrofurfuryle.

La seule difficulté est que l'halogénure et surtout le penténolate formés, enrobent le métal et s'opposent à son action complète. On est alors conduit à employer un excès de métal, ce qui n'est pas sans inconvénient lorsqu'on décompose le produit de la réaction par l'eau.

I. — Emploi du sodium. — Dans un ballon de 2 litres, on pulvérise sous une couche de toluène, 105 g (M + 10 0/0) de sodium; le toluène est ensuite décanté, et le sodium est lavé à fond avec de l'éther anhydre. La présence de toluène dans le produit de la réaction gênerait en effet la purification du penténol, tout au moins lorsqu'on opère à une faible échelle.

On recouvre alors le sodium avec 250 cm³ d'éther anhydre et on adapte au ballon un bon réfrigérant ascendant, ainsi qu'un agitateur mécanique.

Le chlorure de tétrahydrofurfuryle, bien sec (241 g) est ensuite introduit par petites portions; la réaction est vive et il faut avoir soin de n'ajouter une nouvelle portion de chlorure que lorsque la précédente a entièrement réagi.

Lorsque tout le chlorure a été ajouté (durée : 3 heures), on chauffe encore quelques heures au bain-marie, sans cesser l'agitation, et, après refroidissement, on décompose par l'eau. Cette dernière opération doit être faite avec beaucoup de précautions, car il reste toujours des particules de métal inattaqué.

Le contenu du ballon est séparé en deux couches : la couche inférieure, aqueuse, est distillée jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la vapeur indique 100°. Le distillat, saturé de carbonate de potassium, abandonne un mélange de penténol et d'éther, qu'on joint à la couche étherée.

Celle-ci est séchée plusieurs jours sur le carbonate de potassium, puis rectifiée.

On recueille ainsi 158 g de pentène-4-ol-1 bouillant de 138° à 139°,5, soit un rendement de 91 0/0.

II. — Emploi du lithium. — Par suite de sa faible densité, le lithium reste toujours à la surface du mélange réactionnel et, de ce fait, ne s'enrobe pas. Mais estantage est plus que compensé par la lenteur de la réaction.

N° 71. — Micromanomètre basé sur le principe du ludion;
par H. ROCHER (15.4.43).

Description d'un micromanomètre basé sur le principe du ludion. Il constitue un perfectionnement des appareils de Linderstrom-Lang et de Boell principalement par suppression de la correction barométrique et de la correction de diffusion des gaz dans le milieu de flottation, et par la méthode de détermination du volume utile de l'atmosphère du flotteur. Cet appareil convient pour l'étude de très petites quantités de substances absorbant ou dégageant des gaz.

Introduction.

Linderstrom-Lang (1), en 1937, a été le premier à proposer l'emploi du ludion comme ultramicromanomètre. C. J. Boell, J. Needham et V. Rogers (2) ont construit en 1939, un appareil sur le même principe. Un essai semblable a été tenté par Rapkine en France, mais a été interrompu par la guerre. M. Bonet-Maury ayant attiré notre attention sur l'utilisation du ludion à l'étude de la micro-respiration, nous avons entrepris la construction d'un appareil dont la description fait l'objet du présent travail.

Rappel de principes

Un ludion est essentiellement un flotteur creux renfermant une atmosphère gazeuse et muni d'un orifice par lequel le liquide de flottation pénètre librement. L'atmosphère du ludion est donc constamment en équilibre de pression avec le liquide environnant. Supposons le ludion en équilibre au sein du liquide. Si l'on fait varier la pression au dessus de ce liquide, le volume gazeux du ludion croît ou décroît conformément, en première approximation à la loi de Mariotte. Cela entraîne une variation de la poussée d'Archimède, et le ludion monte ou descend.

La pression à l'intérieur du ludion étant la somme de la pression au-dessus du liquide de flottation et de la pression due à la colonne de liquide qui surmonte le flotteur, l'équilibre d'un flotteur déterminé peut être atteint pour une valeur quelconque de l'un de ces facteurs à l'intérieur de leurs limites. Si l'on fixe le niveau du ludion à un repère choisi, l'équilibre sera seulement fonction de la pression au-dessus du liquide. Il faut remarquer que l'équilibre du ludion est instable. Toute variation de niveau du ludion entraîne une variation de pression, qui tend à accélérer le mouvement amorcé. Si une réaction chimique ou biologique fait varier la quantité de gaz à l'intérieur du ludion, l'équilibre au niveau repère pourra être rétabli par une variation de pression telle, que l'atmosphère ait repris le même volume qu'auparavant. Le ludion se comporte alors comme un manomètre à volume constant.

Sensibilité théorique.

Soit un ludion de poids P , son volume étant limité, à l'extérieur comme dans le col, par la surface de liquide de flottation.

Soit d poids spécifique du liquide de flottation et soit $V = v + v'$ volume du ludion, v étant le volume de l'atmosphère du ludion, v' le volume des parties solides ou liquides du ludion.

Supposons le flotteur en équilibre à une distance verticale h de la surface, la pression au-dessus du liquide de flottation étant p . Nous avons, d'après le principe d'Archimède :

$$P = d(v + v') \quad (I)$$

L'équilibre pour un poids total déterminé correspond donc à un volume déterminé de l'atmosphère du ludion.

Si la quantité de gaz change par suite d'une réaction chimique, le volume de l'atmosphère variant de Δv à pression constante, on rétablira l'équilibre en modifiant la pression au-dessus du liquide de flottation, de façon que le volume de gaz ait repris la valeur v qui satisfait à l'équation (I).

Appliquons la loi de Mariotte au gaz, avant et après la variation de pression (le niveau du ludion étant maintenu constant) :

$$(v + \Delta v) \times (p + d.h) = v(p + \Delta p + d.h)$$

d'où l'on tire :

$$\Delta v = \Delta p \cdot \frac{v}{p + d \cdot h} \quad (II)$$

Pour tenir compte de la variation de solubilité des gaz dans le liquide que peut contenir le ludion, il suffirait d'ajouter un terme correctif au volume gazeux v . Si v_L est le volume d'un liquide contenu dans le ludion et α la solubilité dans ce liquide du gaz mis en jeu dans la réaction, la formule devient :

$$\Delta v = \Delta p \frac{v + v_L \alpha}{p + d \times h} \quad (III)$$

la quantité Δv qu'on en tire étant mesurée à la température du bain marie et à la pression $p + d \times h$. C'est l'équation même de Warburg, où v représente le volume de l'ampoule et de l'air contenu dans la branche fermée du manomètre. Ici v est le volume du ludion, qui est beaucoup plus petit, d'où un énorme accroissement de la sensibilité.

Si, en effet $v = 10 \text{ mm}^3$, $vL = 0$ et $p + d h = 1.000 \text{ cm d'eau}$, on voit qu'une variation de 1 cm d'eau du manomètre correspond à une variation de $1/100^{\circ}$ de mm^3 .

En réalité, la sensibilité dépend tout d'abord de la mobilité du piston liquide qui sépare, dans le col du ludion, l'atmosphère de celui-ci, du liquide de flottation. Si des actions de surface entravent cette mobilité, l'équilibre devient vite impossible à atteindre.

En outre la force motrice due aux variations du volume gazeux du ludion s'oppose à l'inertie du système et à la viscosité du milieu de flottation. Ces deux derniers facteurs allongent le temps de réalisation de l'équilibre et limitent le minimum décelable de variation de la quantité de gaz.

Description de l'appareil.

Les appareils de Linderstrom-Lang et de Boell sont essentiellement semblables à un appareil de Warburg. L'ampoule de Warburg contient le liquide de flottation et le ludion. Plusieurs ampoules semblables peuvent être mises en communication isolément, par des robinets, avec un manomètre à eau, de grande dimension. La pression est réglée par une seringue qui agit sur l'eau du manomètre.

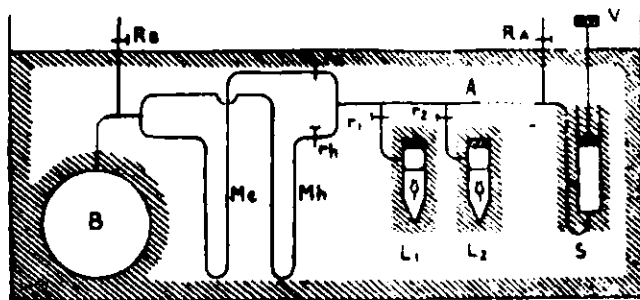


Fig 1. Schéma

Dans le but d'éviter l'influence des variations de pression et de température ambiante, nous avons modifié l'appareil de façon qu'il soit complètement fermé et plongé entièrement dans un bain-marie thermostatique (schéma fig. 1). Cinq tubes laboratoires L_1 , L_2 , etc., contenant des ludions et le liquide de flottation, sont mis en communication avec une rampe A au moyen de tubes latéraux et de robinets p_1 , p_2 , etc. La pression de l'air de la rampe est réglée par une seringue S, commandée par une vis V. La rampe communique par ailleurs, avec deux manomètres, l'un à eau M_e , l'autre à mercure M_h , par des robinets V_e et V_h . On peut lire dans ces manomètres des dénivellations de 25 cm. Les branches extérieures de ces manomètres sont reliées à un ballon B, ayant un volume très grand par rapport au volume de la branche extérieure des manomètres. Deux robinets R_A et R_B permettent de mettre la rampe A et le ballon B en communication avec l'air extérieur. R_A et R_B , et la tête de vis V sont les seules parties de l'appareil sortant normalement de l'eau du bain-marie. L'ensemble de l'appareil est fixé à une carcasse qu'on peut soulever à l'aide d'un support à crémaillère.

Les tubes laboratoires L_1 , L_2 , etc., sont fermés par un bouchon rodé. Si l'on veut y placer des ludions, on soulève l'ensemble de l'appareil avec la crémaillère jusqu'à émergence des bouchons. Le corps des tubes laboratoire restant dans le bain-marie conserve sa température.

Influence de la pression et de la température. — Correction de contre-pression.

Un tel système étant fermé est indépendant de la pression atmosphérique. Il est indépendant de la température du bain-marie, aux cas où : ludion et ballon B seraient :

1° Remplis de gaz parfaits secs;

2° Contiendraient une vapeur saturante en présence de deux solutions de même pression osmotique.

En pratique, le thermostat assure à toutes les parties de l'appareil une température égale à moins de $1/10^{\circ}$ de degré près, ce qui correspond, à 300° absolus, à une erreur maxima de $\frac{1}{3000}$ du volume du ludion, soit à une différence manométrique de $\frac{10330}{3000}$ mm, inférieure à 3 mm d'eau.

Contre-pression.

Le ballon B ayant un volume fini, sa pression est affectée par les déplacements des liquides manométriques.

Soit un ballon de volume V , de pression initiale P (la section des tubes du manomètre est s).

Une variation de pression dans la rampe produit une dénivellation h . La pression apparente est $P + h$. On démontre facilement que quand $\frac{hS}{2}$ est petit vis-à-vis de V , la correction de pression est :

$$\Delta p = P \frac{hS}{2V} = P \frac{\Delta v}{V} \quad (\text{IV})$$

Δv étant la variation de volume du ballon.

Cette correction tend toujours à augmenter la valeur absolue de la variation apparente de la pression. Elle est proportionnelle à la dénivellation et à la section des manomètres, et inversement proportionnelle à la capacité du ballon. Dans notre appareil, avec un ballon de 3 litres environ et une section manométrique d'environ $0,70 \text{ cm}^2$, une dénivellation de 234,0 mm d'eau avec R_b fermé, correspond à 236,0 mm d'eau avec R_b ouvert, soit une correction maxima inférieure à 1 0/0.

Manomètres.

La nécessité de réduire les dimensions de l'appareil nous a fait adopter un manomètre à mercure, lu au moyen d'un cathétomètre. Ses 25 cm. de hauteur utile correspondent à 3,40 m de manomètre à eau. Nous nous proposons, dans un second appareil, de graduer en mm les tubes manométriques. En les observant avec une petite lunette horizontale, on pourrait apprécier le dixième de mm et se passer du cathétomètre. Un second manomètre, garni d'eau additionnée de sel biliaires, permet des mesures plus sensibles. Il faut, pour l'utiliser, de faibles différences de pressions. Il est, en général, nécessaire de prendre pour pression du ballon, non la pression atmosphérique, mais la pression d'équilibre initiale du ludion en observation.

Tubes laboratoires.

Ils sont fermés par un bouchon rodé retenu par des ressorts. Le fond des tubes est conique, de façon à ce que les ludions, en coulant, se placent eux-mêmes dans l'axe du tube. Ils ne collent pas aux parois et restent dans le champ de la lunette de visée. Un couvercle en verre, non hermétique, empêche les ludions de venir à la surface (si le col des ludions arrive à la surface, l'accroissement de pression fait rentrer de l'air et non de l'eau dans le col, et il ne peut plus s'enfoncer).

Ludion.

Le ludion est constitué essentiellement comme celui de Linderstrom-Lang, d'un petit ballon en pyrex capillaire, à long col étroit, dont le bulbe porte une queue en verre plein, destinée à maintenir l'ensemble vertical; son volume varie de 10 à 50 mm³. Le diamètre du col est compris entre 0,6 et 0,9 mm. Rapkine avait imaginé de munir la queue de petites pales d'hélice en verre, pour permettre un

brassage du contenu du ludion au moyen de compressions et de dépressions alternées. Nous n'avons pas étudié ce dispositif.

Garniture du ludion.

Le ludion est garni au moyen de pipettes capillaires, faites d'un tube étiré. Il est commode, pour obtenir des gouttelettes de mercure de taille voulue (voir plus bas), d'utiliser une seringue de 1/4 de cm³ munie d'un embout capillaire joint avec de la cire et remplie complètement au moyen du vide.

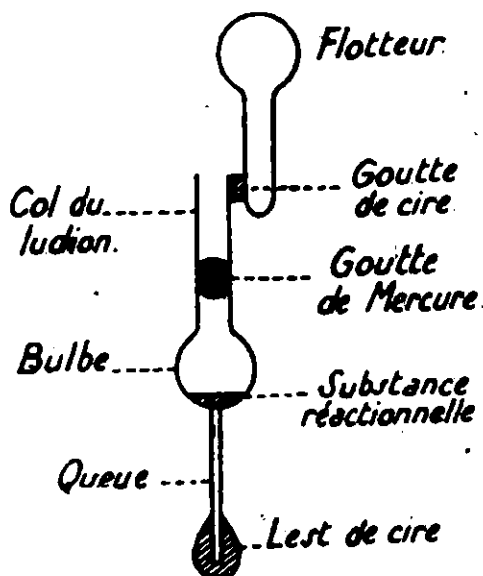


Fig. 3

Pipette et ludion peuvent être montés sur un statif de microscope de microbiologie. L'optique est remplacée par sa crémaillère par un dispositif permettant de porter les pipettes. On leur assure ainsi un mouvement vertical. Le ludion est fixé sur le chariot de la platine, mobile dans les deux sens, ce qui permet de placer le col du ludion en face de la pipette.

Diffusion des gaz vers le liquide de flottation.

Pour réduire la diffusion des gaz entre l'atmosphère du ludion et le milieu de flottation, Linderstrom-Lang et Boell ont séparé les deux milieux par une bulle de gaz et une gouttelette d'huile. Nous avons essayé l'emploi d'une gouttelette de mercure, et cela nous a donné des résultats très encourageants (fig. 2).

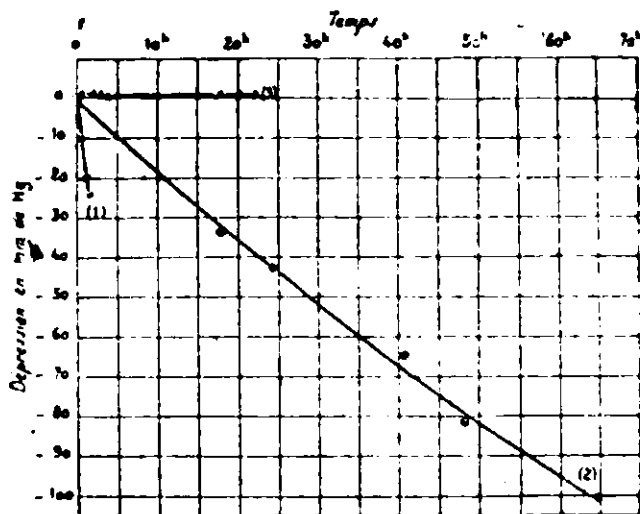


Fig. 2

Les temps sont en abscisses, en ordonnée sont les variations de pression, l'origine étant la pression atmosphérique. La courbe (1) montre la diffusion d'un ludion rempli de gaz carbonique avec contact direct entre l'atmosphère intérieure et le liquide de flottation qui est une solution de 65 g de chlorure de lithium dans 100 g d'eau. La courbe (2) concerne un ludion dont le col renferme une bulle d'air et une goutte d'huile. La courbe (3) est celle d'un ludion dont le col est obturé par une gouttelette de mercure... Les expériences ne sont pas quantitatives en raison des différences de section et de volume des ludions. On voit, qu'il y a, dans le cas du mercure, suppression totale de la diffusion.

En conséquence :

1° Il sera possible de supprimer la correction de diffusion et de faire durer les expériences très longtemps, ce qui peut équivaloir à un accroissement de sensibilité de l'appareil;

2° Le milieu de flottation salin, choisi pour son faible pouvoir de dissolution des gaz, peut être remplacé par de l'eau distillée beaucoup moins visqueuse, ce qui augmente sa sensibilité. On pourrait aussi envisager l'équilibre du ludion par mélange d'eau et de solution saline.

Equilibrage du ludion.

La goutte de mercure est trop lourde pour des ludions de petite capacité. Le col doit être étroit, pour réduire les dimensions de la goutte, mais ce n'est pas suffisant. Il faut adjoindre un flotteur supplémentaire à la partie supérieure du col (fig. 3). Le flotteur est une petite bulle de verre munie d'une queue creuse et fermée. On dépose avant de garnir le ludion une gouttelette de cire près de l'extrémité du col, et quand le ludion est garni, on touche le col avec la queue du flotteur préalablement chauffée. Le scellement est quasi-instantané et est suffisamment solide.

Le ludion est ensuite lesté avec de la cire qui est d'un emploi plus commode que le verre. Cette opération doit se faire dans un liquide de flottation de même température que le bain-marie. Il serait commode de garnir et d'équilibrer le ludion dans une chambre de manipulation réglée à la température du bain-marie.

Le flotteur supplémentaire doit être tel que très peu de lest soit nécessaire. Il faut aussi que le ludion soit en verre le plus mince possible, car l'inertie nuit à la sensibilité et à la rapidité des mesures.

Quand on emploie les flotteurs supplémentaires les couvercles destinés à empêcher l'émersion sont superflus.

Volume de l'atmosphère du ludion.

On a vu que la sensibilité était inverse du volume de l'atmosphère du ludion. Les auteurs de Carlsberg calculaient le volume en introduisant dans la formule d'Archimède, la densité du milieu de flottation, et les volumes et poids du ludion vide, de l'huile de fermeture et du milieu de flottation, etc. Boel mesurait le volume directement en remplissant d'eau le ludion avec une microburette calibrée.

La méthode que nous employons consiste à ajouter une légère surcharge au ludion, et à noter la pression d'équilibre avant et après.

Soit d la densité du liquide de flottation, M , le poids de la surcharge, D sa densité; p la pression initiale d'équilibre, p_1 la pression finale. Soit v_L le volume du liquide enfermé dans le ludion, et α le coefficient de solubilité de l'atmosphère du ludion dans le liquide.

La surcharge intervient par son poids diminué de la poussée d'Archimède, soit :

$$M\left(1 - \frac{d}{D}\right) \quad (V)$$

Le nouvel équilibre s'établit par une dilatation de v à v_1 de l'atmosphère du ludion, qui accroît la poussée d'Archimède d'une quantité égale au poids apparent de la surcharge. On a donc :

$$(v_1 - v) \times d = M \times \left(1 - \frac{d}{D}\right)$$

et comme :

$$p(v + v_L) = p_1(v_1 + v_L), \text{ il vient :}$$

$$v = v + v_L = \frac{p_1}{p} \frac{M\left(1 - \frac{d}{D}\right)}{d} \quad (VI)$$

Si l'atmosphère du ludion est constituée par le gaz même qui entre en réaction, ou par des gaz dont le coefficient de solubilité est voisin, on voit que la méthode de la surcharge donne immédiatement le volume corrigé et la formule théorique (III) peut être remplacée par la formule (II).

Pour vérifier cette formule, nous l'avons appliquée à trois ludions vides dont le volume fut mesuré d'autre part, en repérant la longueur de la bulle dans le bain, puis en les vidant et en les remplissant d'eau jusqu'au repère. On connaît la quantité d'eau par pesée.

C'est en somme la méthode de Boell. Le tableau suivant donne les résultats.

TABLEAU.

Ludions	N° 1	N° 2	N° 3
Volume. Méthode de Boell.....	12,4 mm ³	26,7	58,5
Méthode de la surcharge	11,8	27,2	57,7

L'accord est bon. Les résultats de la méthode de la surcharge sont probablement les plus exacts, car le repérage de la bulle dans le col, et l'appréciation du volume de corps introduit dans le ludion sont peu précis.

La méthode de la surcharge est en outre bien plus rapide que les autres.

Définition de l'équilibre.

Nous avons vu qu'on ramenait toujours le ludion à un même niveau. Ce niveau est défini par une petite lunette à réticule montée sur un support posé devant le bain-marie sur un plateau horizontal. On se repère sur la surface de séparation de l'atmosphère du ludion et de la goutte de mercure ou d'huile dans le col. Il y a intérêt à avoir une lunette de fort grossissement car la mise à l'équilibre est d'autant plus rapide et plus précise au moyen de la seringue, qu'on perçoit les plus faibles mouvements. On est limité dans cette voie par la diminution de la profondeur de champ de la lunette.

Dispersion des lectures de pression d'équilibre.

L'équilibre étant instable n'est jamais absolument réalisé et le ludion plonge ou émerge toujours après un temps plus ou moins long. La pression d'équilibre dépend donc de l'appréciation de l'opérateur. Un ludion est ramené à l'équilibre d'une part, à l'œil nu d'après une ligne circulaire entourant le tube laboratoire; d'autre part, avec une petite lunette grossissant 9 fois environ à 12 cm. On obtient les dénivellations suivantes au manomètre à eau :

	Œil nu	Lunette
	114,9 mm	114,5
	113,6	115,0
	113,9	115,0
	115,2	115,2
	114,8	114,6
	116,1	115,1
	116,4	115,0
	115,7	114,8
	114,0	114,8
	115,8	115,4
Moyenne	115,4	114,94
Écart moyen $\pm$	0,80 mm	$\pm$ 0,22 mm

Sensibilité pratique de l'appareil.

La mesure des volumes par la méthode des surcharges permet d'évaluer la sensibilité. Notre surcharge était un anneau de pyrex pesant 5,5 mg à moins de 1/10 de mg près.

Sa densité était de 2,25 et la densité du milieu de flottation 1,17. Le poids apparent était, d'après la formule (V) : 2,63 mg.

L'équilibre des ludions était rétabli par une augmentation de volume de :

$$\frac{2,63}{1,17} = 2,24 \text{ mm}^3$$

Les temps sont en abscisses, en ordonnée sont les variations de pression, l'origine étant la pression atmosphérique. La courbe (1) montre la diffusion d'un ludion rempli de gaz carbonique avec contact direct entre l'atmosphère intérieure et le liquide de flottation qui est une solution de 65 g de chlorure de lithium dans 100 g d'eau. La courbe (2) concerne un ludion dont le col renferme une bulle d'air et une goutte d'huile. La courbe (3) est celle d'un ludion dont le col est obturé par une gouttelette de mercure... Les expériences ne sont pas quantitatives en raison des différences de section et de volume des ludions. On voit, qu'il y a, dans le cas du mercure, suppression totale de la diffusion.

En conséquence :

1^o Il sera possible de supprimer la correction de diffusion et de faire durer les sensibilités très longtemps, ce qui peut équivaloir à un accroissement de sensibilité de l'appareil;

Pour nous, le ludion de flottation salin, choisi pour son faible pouvoir de dissolution du temps, et nous l'avons remplacé par de l'eau distillée beaucoup moins visqueuse, es

La réaction étudiée est l'hydrolyse du glucose. On pourrait aussi envisager l'équilibre du ludion

3,33 mg d'un culot de centrifugation saline.
0,43 mg d'extrait sec, sont placés dans un
glucose à 10/0.

Dans le col du ludion, on met une gouttelette de mercure. Le volume de l'atmosphère est de petite capacité. La

Le ludion est placé dans l'appareil et on lit les dénivellations, mais ce n'est pas à mercure en fonction du temps.

On prend pour origine des temps et dénivellations la première queue creuse et les lectures 2 et 7, la réaction est sensiblement proportionnelle au temps. Or, de l'extrême dénivellations des temps intermédiaires dans l'hypothèse d'une réaction du flotteur reusement proportionnelle. On calcule les différences entre les valeurs théoriquement calculées et le volume correspondant à ces différences, en ramenant le gaz à

On a le tableau suivant :

Numéro des lectures	Temps en minutes	Dénivellations		Différences	Volume corres- pondant
		Réelles	Calculées		
1	0	0			
2	5	— 1,05	— 1,05 (1)	0 (1)	
3	10	— 6,05	— 5,91	+ 1,14	0,006
4	18	— 13,30	— 13,68	+ 0,38	0,016
5	26	— 21,85	— 21,44	— 0,41	0,018
6	39	— 33,30	— 34,07	+ 0,77	+ 0,033
7	55	— 49,60	— 49,60 (1)	0 (1)	
8	102	— 76,15			

I = par définition

L'erreur absolue sur les volumes varie de 1 à 3 centièmes de mm³. Ces résultats peuvent sans doute être encore améliorés.

Conclusion.

Le micromanomètre à ludion est un appareil d'une grande sensibilité. Son emploi est indiqué quand on ne dispose que de très petites quantités de substances réagissantes, de l'ordre du mg.

Il paraît convenir particulièrement aux mesures biologiques car l'exiguité de l'ouverture du flotteur facilite les manipulations aseptiques, et serait notamment applicable aux recherches chimiothérapiques, pour suivre l'action d'agents chimiques sur la respiration des bactéries pathogènes.

(1) LINDERSTROM-LANG et GLICK, C. R., Trav. Lab. Carlsberg, 1938, 82, 800. — (2) C. J. BOELL, J. NEEDHAM et V. ROBERS, Proc. Royal Soc. B., 1939-1927.

Institut Alfred Fournier.
Service de M. le professeur C. Levaditi.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

M. LE CHANOINE HENRI COLIN

Membre de l'Institut

PAR

H. BELVAL

Professeur à l'Institut Catholique de Paris

M. le chanoine Colin, membre de l'Académie des Sciences, professeur à l'Institut Catholique de Paris, mourait subitement le dimanche 21 mars 1943, à l'âge de 62 ans.

Il était né à Bains-les-Bains, dans les Vosges, le 1^{er} novembre 1880, d'une modeste famille d'ouvriers. Après ses études secondaires au petit séminaire de Saint-Dié, il entra au grand séminaire de la même ville pour s'y préparer au sacerdoce. Il avait fait de fortes humanités dont il garda l'empreinte toute sa vie; c'est à elles sans doute qu'il faut attribuer cette aisance de style qui caractérise ses Notes et ses Mémoires.

En 1901, un accident au genou décida ses supérieurs à l'envoyer à Lille pour hâter sa guérison. C'est là qu'il trouva sa voie et prépara sa Licence-ès-Sciences Naturelles qu'il acheva en 1905. En même temps, il avait poursuivi ses études de théologie et avait été ordonné prêtre à Saint-Dié le 17 décembre 1904.

Venu à Paris en 1906 et entré au laboratoire de G. Bonnier, il y prépara sous la direction de M. Molliard, alors maître de Conférences, son diplôme d'études supérieures (1909), puis sa thèse de doctorat, sur « l'hydrolyse de quelques polysaccharides par le *Botrytis cinerea* » (1911). Il garda toujours le meilleur souvenir de ces années au cours desquelles il avait noué de solides amitiés qui ne se sont jamais démenties.

L'Institut Catholique s'attacha l'abbé Colin en 1910. Dès lors, il ne quitta plus la maison des Carmes, se contentant d'une modeste chambre de séminariste à deux pas de son laboratoire. Précieux avantage qui lui permettait, sans s'éloigner, de s'isoler pour rédiger ou réfléchir.

Déjà, il était sujet à de pénibles bourdonnements d'oreilles. C'était le début d'une surdité qui d'années en années ne fit que s'aggraver jusqu'à devenir complète. Il en souffrait d'autant plus qu'il était musicien. Pendant longtemps, dans son bureau au laboratoire, on put voir un violon dont il jouait le soir, autant pour se distraire et se reposer que pour se rééduquer l'oreille. Bien n'y fit, le violon disparut. Peut-être dû-t-il à cette surdité une plus grande intensité de vie intérieure et de réflexion, il n'en reste pas moins qu'elle rendait les relations difficiles; ses élèves s'en apercevaient peu, car il savait lire sur leurs lèvres, mais les étrangers ne pouvaient qu'être gênés d'avoir à soutenir une conversation par écrit et il n'est pas douteux que son influence n'en ait été diminuée.

En 1914, une grave fièvre typhoïde met ses jours en danger. Puis c'est la guerre; affecté au Val-de-Grâce dans les services du professeur Vincent, il est bientôt réformé; il demeure néanmoins à son poste comme volontaire jusqu'à la fin des hostilités.

Dès lors, recherches et publications se multiplient et se succèdent à un rythme accéléré. L'abbé Colin est un travailleur infatigable; après des journées de laboratoire épuisantes, il veille encore régulièrement très tard dans la nuit. Les milieux scientifiques et industriels ne tardent pas à reconnaître sa compétence et son autorité. Plusieurs fois lauréat de l'Institut et de l'Association des Chimistes de Sucrierie, il devient successivement membre de l'Institut International de la Betterave (1930), membre du Conseil Scientifique de l'Institut belge de la Betterave (1932), membre du Conseil de la Société de Chimie biologique (1933), vice-président de la Société Botanique de France (1933), vice-président de l'Association

des Chimistes de Sucrierie et Distillerie (1935). En 1934, il est présenté en première ligne par le Muséum et l'Académie des Sciences à la Chaire de physique végétale qui, peu après, fut supprimée pour des raisons qu'il vaut mieux ne pas approfondir. En 1937, enfin, il était élu membre de l'Académie des Sciences; il retrouvait, dans la section de Botanique, M. Molliard son maître, devenu depuis longtemps son ami.

Entre temps, les autorités ecclésiastiques avaient tenu à l'honorer: en 1925, il était nommé chanoine de Saint-Dié et, en 1932, chanoine de Paris.

Les travaux de H. Colin se rapportent surtout à la physiologie des plantes, spécialement à la nature, à la genèse et aux transformations des glucides qu'elles élaborent. Ils constituent une œuvre d'une diversité étonnante, où tout fut pour ainsi dire mené de front; nous n'en retiendrons ici que ce qui relève plus directement de la chimie.

Quand en 1914, presque au début de sa carrière scientifique, H. Colin aborda le problème de la saccharogenèse dans la Betterave, on ne pouvait admettre que le saccharose prit naissance autrement qu'aux dépens du sucre interverti. C'était une erreur. Dès ses premières recherches, H. Colin montra que le mélange réducteur présent à la base du pétiole des feuilles est nettement dextrogyre, donc qu'il renferme un excès de glucose par rapport au lévulose, ce qui n'empêche nullement la racine de le transformer en saccharose.

C'est par un processus non moins déconcertant que s'élabore l'inuline dans le Topinambour, puisque là encore le mélange réducteur à partir duquel se forme le fructosane dans le tubercule est dextrogyre (1918).

Ces constatations amenèrent H. Colin à mettre en doute les idées communément admises sur l'amylogénèse. L'amidon s'hydrolyse en passant par les étapes suivantes: dextrines, maltose, glucose; on en concluait que dans la plante la synthèse suivait la marche inverse et l'on avait coutume de dénommer « dextrines » la totalité des sucres solubles non réducteurs qui accompagnent l'amidon. Qu'en était-il en réalité? En 1922, avec H. Belval, il se mit en quête de plantes riches à la fois en dextrines et en amidon; au dire des auteurs, elles ne manquaient pas, mais entre toutes la Jacinthe des bois paraissait la plus favorable. Ce fut une stupeur dès les premières analyses quand, au lieu des fortes rotations à droite auxquelles on s'attendait, on observa, au contraire, de fortes rotations à gauche. Ces prétendues dextrines étaient des fructosanes. Constatation capitale qui détermina la série des recherches qui suivirent sur ce groupe de substances lévogyres et conduisit à reprendre l'étude de la formation de l'amidon dans les Céréales en collaboration avec H. Belval (1924), puis, avec R. Franquet, dans la Pomme de terre, le Colchique, le *Bolbostemma* et le Haricot (1927-1928). Nulle part le stade dextrine ne fut mis en évidence; par contre, on trouva l'amidon accompagné de saccharose, de fructosanes, de stachyose et si dans un seul cas on put isoler le maltose on dut reconnaître qu'il n'était là que comme produit d'hydrolyse. Aussi, instruit par l'expérience, H. Colin mettait ses élèves en garde contre les conclusions hâtives: la Vie, aimait-il à répéter, ne reproduit pas nos opérations de laboratoire et la cellule vivante se joue des difficultés stéréochimiques.

En 1918, quand H. Colin s'attaquait au problème de l'inulogénèse, il y avait déjà longtemps que Ch. Tanret avait décrit l'inuline et ses satellites: pseudo-inuline, inulénine, hélianthénine, synanthrine. Mais on ignorait tout de leur filiation. Ce fut H. Colin qui établit que ces satellites, inconnus dans le Dahlia, apparaissent au contraire progressivement, accompagnés de saccharose, dans le Topinambour. De l'automne au printemps, en effet, on voit les jus d'extraction devenir de moins en moins lévogyres, puis dextrogyres, sans que diminue pour autant la teneur totale en glucides ni que s'accroisse la proportion de sucres réducteurs. Il s'agit donc bien d'une transformation de l'inuline. Dès cette époque, H. Colin entrevoyait toute l'importance de cette évolution pour les industries de fermentation; car si les jus à l'automne ne sont pas directement fermentescibles du fait de leur forte teneur en inuline, ils le deviennent à mesure que la saison s'avance, par suite de l'apparition de l'hélianthénine et surtout de la synanthrine et du saccharose.

Inuline et satellites étaient alors les seuls fructosanes connus chez les Dicotylédones. Ils sont au contraire abondants et variés chez les Monocotylédones. On a dit plus haut comment H. Colin avait été amené à s'intéresser à ces substances. Seul ou aidé de ses collaborateurs (Belval, Augel, de Cugnac, Neyron, Caries) il multiplia les recherches et tour à tour furent isolés les fructosanes des Céréales (1923), des Graminées fourragères (1926), des Iris (1927), des Asphodèles (1931), des Scilles (1933).

Toutes ces substances lévogyres, amorphes ou microcristallines, répondent à la formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$, l'exposant n évalué par cryoscopie étant souvent supérieur à 4; leur pouvoir rotatoire après hydrolyse est parfois celui du fructose, d'autres fois notablement supérieur, comme s'il s'agissait d'un mélange de fructose et de glucose.

La présence du glucose dans les hydrolysats, fort controversée, devait être éclair-

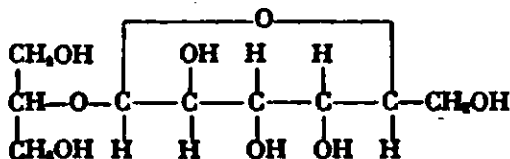
cie. H. Colin s'y employa mettant en œuvre toutes les méthodes capables de décaler le sucre aldéhydrique : oxydation par l'iode en milieu alcalin selon la technique de Bougault, oxydation par le brome en milieu neutre, synthèse du glucose avec l'alcool méthylique sous l'action de l'émulsine et obtention de méthylglucoside cristallisé, par le procédé de Bourquelot. Les résultats furent décevants pour l'inuline ; mais la scilline et surtout la synanthrine dont les produits d'hydrolyse s'oxydent facilement par l'iode ou le brome fournirent sans trop de peine le méthylglucoside cristallisé. Mais si le glucose existe dans les hydrolysats de quelques fructosames, il ne s'ensuit pas nécessairement qu'il soit préformé dans la molécule, c'est-à-dire uni au fructose par une liaison osidique. Bien souvent, le poids moléculaire calculé par cryoscope, en admettant qu'il soit exact, est incompatible avec cette manière de voir. En somme, on est mal renseigné sur la constitution moléculaire de ces anhydrides du fructose et H. Colin ne cessait de déplorer l'insuffisance de son outillage qui ne lui permettait pas d'aborder ces difficiles questions alors que son laboratoire était en possession d'une collection de produits peut-être unique au monde.

Chez les Phanérogames, si grande que soit la diversité des glucides, tous proviennent en définitive des mêmes substances, saccharose, glucose, fructose. Il n'en va pas de même chez les Algues. Dans ce domaine, le milieu glucidique est déconcertant ; ce ne sont que glucides inconnus dans les plantes vertes ou association de principes inattendus. Ces Cryptogames ne pouvaient laisser H. Colin indifférent.

C'est par les Phéophycées qu'il commence la série de ses recherches en 1929. Avec P. Ricard, il fait une étude approfondie de la laminarine et de l'algine caractéristiques des algues brunes. La laminarine, qui répond à la formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, n étant égal à 6 ou 7 ; est une substance lévogyre $([\alpha]_D = -11.5)$; elle s'hydrolyse conformément à l'équation théorique : $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$, en donnant exclusivement du glucose ; malgré cela, fait remarquable, elle est tributaire de la sucrase, ferment considéré jusqu'alors comme libérant toujours une molécule de fructose. Quant à l'algine, sa nature uronique fut nettement établie ; c'est un acide faible, insoluble dans l'eau mais se dissolvant dans les alcalis en une liqueur lévogyre $([\alpha]_D = -134)$; comme pour les polymères d'acide uronique, l'hydrolyse acide est incomplète et ne va pas sans perte.

Les *Fucus* contiennent sous forme de produit de condensation un méthylpentose, le *l*-fucose. Ce ne sont pas les seules algues dans ce cas ; H. Colla retira ce glucide à l'état cristallisé des produits d'hydrolyse de *Pelvetia canaliculata*, en même temps qu'un autre ose qu'il ne put faire cristalliser mais qui semble bien être le mannose.

L'étude des Algues rouges, Floridées, se révéla plus féconde encore. C'est de l'une d'elles, *Rhodymenia palmata*, que fut retiré en 1930, avec l'aide de E. Guéguen, un oside nouveau, le floridoside ainsi nommé à cause de son origine. Ce corps qui répond à la formule $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ est un monogalactoside du glycérol. Son pouvoir rotatoire élevé, son hydrolyse par les extraits de levure basse, à l'exclusion de l'émulsine, le rangent parmi les α -galactosides. Le brome l'oxyde à peine ; les *Acetobacters* n'y touchent pas, même ceux qui transforment le glycérol en dioxycétone ; on en conclut que le galactose est lié à la fonction alcool secondaire du glycérol, d'où la formule :



La présence d'un tel bétéroside dans les Floridées, le rôle qu'il joue dans leur nutrition, montrent que la répartition du glycérol dans les organismes ne se confond plus tout à fait avec celle des matières grasses. Une dizaine d'années plus tard, en collaboration avec J. Augier, nouvelle découverte non moins importante : celle du *d*-mannoside- α du *l*-glycérate de sodium, retiré d'une petite algue épiphyte : *Polysiphonia fastigiata*. Ainsi, après le glycol, voici l'acide glycérique dont on connaît le rôle capital en biologie, et qu'on n'est pas peu surpris de rencontrer ici.

Après les Floridées marines, les Floridées d'eau douce furent à leur tour explorées avec le concours de J. Augier (1933). Elles livrèrent le même floridoside, mais accompagné cette fois de tréhalose, sucre très fréquent chez les Champignons, jamais encore signalé avec certitude dans les Algues.

Restait à aborder les Algues bleues. Entrepris avec la collaboration de J. Payen (1934), ces recherches furent extrêmement pénibles, tant à cause de la difficulté des récoltes que de l'abondance des matières mucilagineuses. Là encore le tréhalose fut obtenu cristallisé ; quant aux mucilages, ils fournirent à l'hydrolyse des sucres

réducteurs, parmi lesquels figurent le glucose et l'arabinose, et des composés uroniques.

Nombre de travaux sur les diastases furent le complément de toutes ces recherches sur les glucides. Entre tous, il faut signaler l'étude des lois d'action de la sucrase, faite en collaboration avec A. Chaudun (1918-1923), au cours de laquelle il fut établi que l'allure de l'hydrolyse dépend du rapport des concentrations en saccharose et en ferment. Il y avait dans ce domaine une lacune à combler : réunir en un ouvrage critique les données éparses dans les revues spécialisées. Fort de son expérience, H. Colin s'y décida sans peine ; il publia en 1931 un premier volume sur les Hydrolases ; il achevait le manuscrit du second vol me sur les Oxydases quand la mort l'a frappé.

Entre temps, il n'avait cessé de s'occuper de l'industrie sucrière. On lui doit, outre divers perfectionnements techniques, des idées plus justes sur le rôle et la nature de la défécation calcique. Mais c'est surtout l'amélioration de la Betterave qui retenait son attention ; il avait aperçu très vite le danger d'une sélection trop poussée vers la richesse saccharine ; on en arrivait à des racines dures et trop petites, de sorte que le rendement ne s'en trouvait nullement amélioré. Aussi proposait-il, dans l'impossibilité d'allier la richesse et la taille, de revenir quelque peu en arrière, de travailler des racines moins pures, mais plus grosses, bref de trouver un compromis avantageux entre le poids et la richesse saccharine, tant qu'on n'aurait pas imaginé de nouvelles méthodes de sélection.

Au cours de ces travaux, il ne pouvait se désintéresser des matières pectiques et produits analogues qu'il rencontrait à chaque instant. Trop pris par ses multiples charges pour s'en occuper lui-même, il confia l'étude de ces substances difficiles à deux de ses élèves qui en firent le sujet de leur thèse de Doctorat. Personnellement, il avait dès 1933 critiqué les idées d'Ehrlich sur la constitution de la pectine de Betterave et montré que l'arabane et le pectate calcomagnésien dont elle est formée, loin de coexister en combinaison comme le pensait Ehrlich, ne sont en fait que juxtaposés.

Quant aux recherches de génétiques, c'est encore en physiologiste qu'il les aborda. Il voyait dans la greffe et surtout dans l'hybridation un excellent moyen d'apprécier les différences spécifiques dans ce qu'elles ont de plus évident, le stock glucidique.

La mort vint brusquement interrompre une carrière à son apogée. Les obsèques furent célébrées dans cette petite chapelle des Carmes où il venait prier chaque matin. Après la cérémonie religieuse M. Chevalier, au nom de l'Académie des Sciences, retraça l'œuvre du physiologiste et du professeur dont l'influence fut si grande qu'on a pu parler d'école H. Colin. Puis, M. Mariller, en des termes qui trahissaient avec le respect dû au savant l'affection profonde d'un ami, redit tout ce que l'abbé Colin avait fait dans le domaine de la Betterave et de l'industrie sucrière. Mgr Calvet enfin, pro-recteur de l'Institut Catholique, parla de l'homme que tous aimaient pour sa cordialité et sa franchise un peu brusque parfois, du prêtre que la multitude des occupations n'accaparait jamais en entier et qui savait réserver la part de Dieu dont au laboratoire il ne cessait d'admirer les œuvres.

Avec le chanoine H. Colin disparaît l'un de nos plus grands physiologistes. Peut-être à l'étranger, en Belgique notamment, a-t-il été plus apprécié que dans sa propre patrie : c'était un modeste et brigueur n'était pas son affaire. S'il réussit à s'imposer, ce fut uniquement par la valeur de ses travaux.

LISTE DES TRAVAUX DE M. LE CHANOINE H. COLIN

(par ordre chronologique)

1909.

Recherches sur la nutrition du *Botrytis Cinerca*, *Rev. gén. Bot.*, 1909, **21**, 97 (Diplôme d'Études Supér.). — Action toxique du cuivre sur le *Botrytis Cinerca*, *Rev. gén. Bot.*, 1909, **21**, 289. — Recherches sur l'anthocyane des Salicornes, *C. R.*, 1909, 148, 1531.

1910.

Sur l'absorption du Baryum par les plantes, *C. R.*, 1910, **150**, 1074 (Coll. de Ruzf de Lavison). — Absorption comparée des sels de Baryum, de Strontium et de Calcium par la plante vivante, *Rev. gén. Bot.*, 1910, **22**, 337 (Coll. de Ruzf de Lavison).

1911.

Hydrolyse de quelques polysaccharides par le *Botrytis Cinerca*, *Ann. Se. nat.*, 1911 (9), **18**, 1 (*Thèse de Doctorat ès sciences naturelles, Paris*). — Sur l'action catalysante du sulfocyanure ferrique, *C. B.*, 1911, **153**, 1586 (Coll. A. Sénéchal). — Oxydation catalytique des phénols en présence des sels de fer, *C. R.*, 1911, **188**, 1886 (Coll. A. Sénéchal). — Action des acides sur l'oxydation catalytique des phénols par les sels de fer, *C. R.*, 1911, **153**, 282 (Coll. A. Sénéchal). — Sur l'anthocyane des Crassulacées, *Rev. gén. Bot.*, 1911, **23**, 220 (Coll. H. Chartier).

1912.

Le fer est-il le catalyseur dans l'oxydation des phénols par la peroxydiastase du Raifort? *C. R.*, 1912, **154**, 296 (Coll. A. Sénéchal). — Même sujet, *Rev. gén. Bot.*, 1912, **24**, 49 (Coll. A. Sénéchal).

1913.

Sur l'oxydation des complexes cobalto-organiques, *C. B.*, 1913, **153**, 625 (Coll. A. Sénéchal). — Nature de l'aliment azoté et production de pyocyanine par le bacille pyocyanique, *C. R., Biol.*, 1913, **74**, 790 (Coll. E. Aubel). — Action des sucres sur la fonction pigmentaire du Bacille pyocyanique, *C. R. Biol.*, 1913, **76**, 25 (Coll. E. Aubel). — Le *Tricholoma pseudo acerbum* (Costantin et Doufour) et son pigment, *B. S. Myc.*, 1913, **83** (Coll. S. Buchet).

1914.

Sur la saccharogénie dans la Betterave, *C. R.*, 1914, **153**, 687. — Influence des sucres sur la transformation bactérienne des substances organiques azotées en sels ammoniacaux, *C. R. Biol.*, 1914, **73**, 835 (Coll. E. Aubel).

1915.

Sur la distribution de l'invertine dans les tissus de la Betterave, *C. R.*, 1915, **180**, 777. — Le sucre réducteur dans la souche de betterave, *B. Chim. suc.*, 1915, **28**, 156. — Dosage du saccharose dans la Betterave, *B. Chim. Suc.*, 1915, **28**, 229. — Action des sucres sur l'hydrolyse bactérienne de l'urée, *C. R. Biol.*, 1915, **78**, 174 (Coll. E. Aubel). — Réaction du milieu et filtration des toxines, *C. R.*, 1915, **161**, 506 (Coll. E. Aubel). — Stérilisation de l'eau par l'acide carbonique sous pression, *C. R.*, 1915, **161**, 652.

1916.

Le saccharose dans la Betterave, *Rev. gén. Bot.*, 1916, **28**, 289.

1917.

La saccharose dans la Betterave, *Rev. gén. Bot.*, 1917, **29**, 214; broch. in-8°, 71 p. — Les recherches récentes sur la formation du sucre dans la Betterave, *B. Chim. Suc.*, 1917, **28**, 1. — Préparation facile d'une solution de sucrase très active, *B. Chim. Suc.*, 1917, **28**, 129. — Sur les propriétés soi-disant antiseptiques de l'air nitreux, *C. R.*, 1917, **166**, 194.

1918.

Genèse de l'inuline chez les végétaux, *C. R.*, 1918, **166**, 224. — Transformation de l'inuline dans les tubercules de Topinambour pendant la période de repos, *C. R.*, 1918, **166**, 305. — Sur la loi d'action de la sucrase, *C. R.*, 1918, **167**, 208 (Coll. A. Chaudun). — Sur la loi d'action de la sucrase; hypothèse d'une combinaison intermédiaire, *C. R.*, 1918, **167**, 338 (Coll. A. Chaudun). — Action de sels neutres sur l'inversion du sucre par les acides, *Rev. gén. Bot.*, 1918, **30**, 241 et *B. Chim. Suc.*, 1918, **29**, 14 (Coll. M. Lebert). — Dosage des sucres aldéhydiques par l'iode en milieu alcalin, *B. Soc. Chim.*, 1918, **23**, 318.

et *B. Chim. Suc.*, 1918, 85, 107 (Coll. O. Liévin). — La greffe Soleil-Topinambour, *C. R.*, 1918, 188, 857 (Coll. Y. Trouard-Riolle).

1919.

L'inuline chez les végétaux, *Rev. gén. Bot.*, 1919, 31, brochure n° 52 p. — Genèse et transformation de l'inuline dans les tubercules de Topinambour, *R. Chim. Sucr.*, 1919, 87, 121. — Influence de la viscosité sur la vitesse d'hydrolyse, *C. R.*, 1919, 188, 1274 (Coll. A. Chaudun). — Sur l'oxydation spontanée des complexes organiques du cobalt, *C. R.*, 1919, 189, 188 (Coll. O. Liévin). — Influence des produits de la réaction sur la vitesse d'hydrolyse, *C. R.*, 1919, 188, 849 (Coll. A. Chaudun).

1920.

La genèse des réserves hydrocarbonées solubles chez les végétaux. *Congrès de Physiol.* Paris, 1920. — L'inuline chez les végétaux; genèse et transformation, *B. Chim. Sucr.*, 1920, 87, 252. — Sur l'hydrolyse diastasique de l'inuline, *C. R.*, 1920, 178, 1010. — L'inuline, propriétés, extraction, usages, *J. F. S.*, 21 mai 1920. — Action de l'invertine sur les sels de l'inuline, *B. Chim. biol.*, 1920, 2, 157. — Les plantes à inuline, *J. F. S.*, 11 juin 1920. — L'inuline du Topinambour, *Rev. gén. Bot.*, 1920, 32, 247. — L'hydrolyse diastasique du saccharose obéit-elle à la loi d'action de masse? *Soc. Sc. Bruxelles*, 1920, 21, 78 (Coll. A. Chaudun). — Sucre cristallisable et acides libres chez les végétaux, *C. R.*, 1920, 171, 316 (Coll. H. Belval). — Action de la lumière sur la richesse saccharine de la Betterave, *B. Chim. Sucr.*, 1920, 88, 51. — La mutation, *Rev. Philo.*, 1920, 17, 332.

1921.

Chimie et biologie. *Sucr. Distill. Ind. agr.*, décembre 1921, p. 11. — Les hydrates de carbone de la feuille de Betterave, *R. Chim. Sucr.*, 1921, 88, 331. — Application de la loi d'hydrolyse à la détermination des poids moléculaires, *C. R.*, 1921, 178, 278 (Coll. A. Chaudun). — Quelques corollaires des lois de l'hydrolyse diastasique, *B. Chim. biol.*, 1921, 3, 263. — La greffe Soleil-Topinambour, *C. R.*, 1921, 178, 852.

1922.

Armand Vivien, *J. F. S.*, novembre 1922. — La genèse des hydrates de carbone dans le Blé; présence de lévulosanes dans la tige, *C. R.*, 1922, 175, 1441 (Coll. H. Belval). — Sur la loi d'action de la sucrase: vitesse d'hydrolyse et réaction du milieu, *C. R.*, 1922, 174, 218 (Coll. A. Chaudun). — La loi d'action de la sucrase: viscosité et vitesse de réaction, *B. Chim. biol.*, 1922, 4, 272 (Coll. A. Chaudun). — Le titre acidimétrique et le pouvoir hydrolysant des sucres végétaux, *B. Chim. biol.*, 1922, 4, 165 (Coll. H. Belval). — Tables pour le dosage du saccharose par double polarisation avant et après inversion diastasique, *B. Chim. Sucr.*, 1922, 89, 258 et *J. F. S.*, 10 juin 1922. — La migration des principes chez les plantes greffées, *Bull. des Recherches et Inventions*, mai 1922, p. 313. — L'inuline dans les plantes greffées, *Rev. gén. Bot.*, 1922, 34, 145 et 193. — La migration de l'inuline dans les plantes greffées; greffes Topinambour sur Soleil annuel et Soleil vivace sur Soleil annuel: analyse des bourrelets, *B. Soc. Bot.*, 1922, 33, 2. — Les transformations expérimentales des êtres vivants, *Rev. Philo.*, 1922, 33, 474.

1923.

Sur les prétendues dextrines de réserve des Monocotylédones, *C. R.*, 1923, 177, 1493 (Coll. H. Belval). — Les lévulosanes dans les Céréales, *C. R.*, 1923, 177, 973 (Coll. H. Belval). — Les hydrocarbonés solubles du grain de Blé au cours du développement, *C. R.*, 1923, 178, 343 (Coll. H. Belval). — Lévulose et lévulosanes; l'industrie du lévulose, *C. R.*, III^e Congrès Chim. indust., 1923, p. 660. — Hydrolyse diastasique des glucosides d'alcools: détermination des poids moléculaires, *C. R.*, 1923, 178, 440 (Coll. A. Chaudun). — Hydrolyse diastasique des glucosides d'alcools de la série β ; indices d'émulsion; détermination des poids moléculaires, *B. Chim. biol.*, 1923, 5, 382 (Coll. A. Chaudun). — Action comparée des acides et des enzymes dans les phénomènes d'hydrolyse, *J. Chim. Phys.*, 1923, 30, 471 (Coll. A. Chaudun). — Sucre de canne et acides organiques libres dans les végétaux, *Sucr. Distill. Ind. agr.*, mars-avril 1923. — Les idées récentes sur la constitution du sucre cristallisable, *B. Chim. Sucr.*, 1923, 40, 243. — Dosage du fructose en présence du glucose; exposé critique des méthodes, *B. Chim. Sucr.*, 1923, 40, 397. — L'incomparable réaction, l'assimilation du carbone par les plantes vertes, *Rev. Quest. scient.*, juillet 1923, p. 115-189. — Contribution à l'étude physiologique de la greffe. *Rev. de Viticulture*, 1923, 58, 329. — Greffes d'Hélianthes à inuline sur Soleil annuel et sur diverses Composées, *R. Mus.*, 1923, n° 1 (Coll. R. Franquet). — Discontinuité chimique dans les plantes greffées; la greffe « *Chonopodium Vulvaria-Chonopodium album* », *B. Mus.*, 1923, n° 8 (Coll. R. Franquet). — Dissociation de l'hybride Orge noire à barbes lisses X Orge Albert. *C. R.*, 1923, 178, 854 (Coll. Y. Trouard-Riolle).

1924.

Betterave sucrière et Betterave fourragère, *C. R.*, 1924, 178, 8120. — Betterave sucrière et Betterave fourragère, *B. Chim. Sucr.*, 1924, 48, 13. — Inuline et lévulose, *Sucr. Distill. Ind. Agr.*, mars 1924. — Formation, distribution et circulation de l'inuline dans la tige de Topinambour, *C. R.*, 1924, 178, 1186. — Utilisation des lévulosanes par les organismes, *B. Chim. biol.*, 1924, 3, 431 (Coll. V. ...). — Les phénomènes d'hydrolyse; action

comparée des acides et des diastases, *Rev. gén. Sc.*, 15 janvier 1924 (Coll. A. Cbaudun). — Sur la constante d'hydrolyse du sucre, *C. B.*, 1924, 179, 1607 (Coll. A. Cbaudun). — Feuilles vertes et feuilles chlorotiques; leurs matières ternaires, *C. R.*, 1924, 179, 288 (Coll. A. Grandsire). — Le glucose des glucosides et des dissaccharides, *R. Soc. Chim.*, 1924, 86, 974 (Coll. A. Cbaudun). — Le glucose des glucosides α et β , *C. B.*, 1924, 178, 779 (Coll. A. Cbaudun). — Le glucose du sucre de Canne, *B. Chim. biol.*, 1924, 6, 625 (Coll. A. Cbaudun). — Diastases et systèmes chimiques, *Rev. Quest. scient.*, octobre 1924, p. 369-399). — La migration de l'inuline dans les greffes de Composées, *C. R.*, 1924, 178, 518 (Coll. R. Franquet).

1925.

Structure et chimisme dans la Betterave, *C. R.*, 1925, 180, 599. — Formation et distribution de l'inuline dans la tige de Topinambour, *Rev. gén. Bot.*, 1925, 87, 97. — La genèse des lévulosanes chez les végétaux, *R. Chim. biol.*, 1925, 7, 173. — La genèse des hydrates de carbone chez les végétaux, *Ass. Av. Sc.*, Grenoble, 1925, p. 373. — Même sujet, *J. F. S.*, 9 mai 1925. — Sur la constante d'hydrolyse du sucre, *R. Soc. Chim.*, 1925, 87, 1124 (Coll. A. Cbaudun). — Minéralisation des feuilles vertes et des feuilles chlorotiques, *C. R.*, 1925, 181, 133 (Coll. A. Grandsire). — Caractères chimiques des feuilles vertes, des jaunes et des rouges, *C. R.*, 1925, 181, 1168 (Coll. A. Grandsire). — Dissymétrie moléculaire et chimisme vital, *Rev. Phil.*, mai-juin 1925, p. 263-279. — L'énergétique de la matière vivante, *Rev. Quest. Scient.*, juillet 1925, p. 81-116. — Le croisement Orge noire à barbes lisses et Orge blanche à barbes rugueuses, *C. R.*, 1925, 180, 1129 (Coll. Y. Trouard-Riolle). — L'origine des variétés culturales, des variétés de Betteraves en particulier, *Suer. Distill. Indust. agr.*, avril 1925. — Structure et chimisme dans la Betterave, *B. Chim. Suer.*, 1925, 42, 449.

1926.

Le chimisme de la racine de Betterave, parenchyme et faisceaux, *B. Chim. Suer.*, 1926, 48, 340. — Les divers types de Graminées d'après la nature de leurs réserves hydrocarbonées, *C. B.*, 1926, 188, 1637 (Coll. A. de Cugnac). — Les lévulosanes des Graminées; graminine et triticine, *B. Chim. biol.*, 1926, 8, 621 (Coll. A. de Cugnac). — Les hydrates de carbone des Graminées, *B. Soc. Bot.*, 1926, 78, 945 (Coll. A. de Cugnac). — La genèse des hydrates de carbone chez les végétaux, *Rev. Quest. scient.*, octobre 1926, p. 277-305. — Les variations de la constante d'hydrolyse avec la concentration du sucre, *C. R.*, 1926, 188, 775 (Coll. A. Cbaudun). — Les particularités de l'inversion du sucre par les acides, *J. Chim. Phys.*, 1926, 23, 809 (Coll. A. Cbaudun). — La loi d'hydrolyse du saccharose par les acides, *C. R.*, 1926, 188, 1285 (Coll. A. Cbaudun). — Les constituants du sucre de Canne, *La sucrerie belge*, 15 avril 1926, p. 301.

1927.

La saccharogénie dans la Betterave, *C. B.*, 1927, 184, 835. — Sur la conservation des Betteraves dans les silos, *B. Chim. Suer.*, 1927, 45, 8. — Nature et métabolisme des glucides chez les Iris, *C. B.*, 1927, 186, 475 (Coll. A. Augem). — Sur l'inuline des Asphodèles, *C. B.*, 1927, 185, 1604 (Coll. Ch. Neyron de Méons). — La genèse de l'amidon dans la Pomme de terre, *B. Soc. Bot.*, 1927, 74, 451 (Coll. B. Franquet). — L'inversion du sucre en milieu acide, *J. F. S.*, 5 mars 1927 (Coll. A. Cbaudun). — L'hydrolyse du saccharose par les acides étendus se rattache-t-elle au groupe des réactions monomoléculaires, *J. Chim. Phys.*, 1927, 84, 507 (Coll. A. Cbaudun). — Caractères chimiques de feuilles vertes, des jaunes et des rouges, *J. F. S.*, 11 janvier 1927 (Coll. A. Grandsire). — Sur les pentoses prétendus libres des feuilles, *B. Chim. biol.*, 1927, 9, 115 (Coll. R. Franquet). — Les constituants du sucre de canne, *B. Chim. Suer.*, 1927, 44, 241. — Mutarotation et alcalinité du milieu, *C. R.*, 1927, 184, 749 (Coll. A. Cbaudun). — Action des hydracides HCl et HBr sur les glucides, *B. Chim. biol.*, 1927, 9, 328 (Coll. E. Ruppel). — Mutarotation et réaction du milieu, *B. Soc. Chim.*, 1927, 41, 1461 (Coll. A. Cbaudun). — Améliorations éventuelles dans l'industrie du sucre de Betterave, *La sucrerie belge*, 1927, 48, 449.

1928.

Autour de la synthèse du saccharose, *La sucrerie belge*, 1928, 48, 247. — La réaction des jus sucrés au cours de l'évaporation, *J. F. S.*, 2 juin 1928. — Les lévulosanes des Iris, *B. Chim. biol.*, 1928, 10, 489 (Coll. A. Augem). — La mannane des graines d'Iris, *B. Chim. biol.*, 1928, 10, 822 (Coll. A. Augem). — Une nouvelle plante à maltose, *Schizopepon Fargesii* (*Robostemma paniculatum* Fr.), *C. B.*, 1928, 186, 890 (Coll. R. Franquet). — La genèse de l'amidon dans le haricot, *C. B.*, 1928, 187, 309 (Coll. R. Franquet). — La non-réversibilité de la maltase des Mucédinées, *B. Chim. Suer.*, 1928, 45, 450. — Vitesse d'hydrolyse et concentration en ions hydrogène, *C. B.*, 1928, 186, 142 et *J. F. S.*, 3 mars 1928 (Coll. A. Cbaudun). — Les particularités de l'hydrolyse du sucre par les acides, *B. Chim. Suer.*, 1928, 45, 400 (Coll. A. Cbaudun). — Sur l'hydrolyse du sucre par les acides: concentration en ions H et pouvoir hydrolysant (*B. Soc. Chim.*, 1928, 48, 721 (Coll. A. Cbaudun). — Le pH des milieux sucrés et leur pouvoir hydrolysant, *B. Chim. Suer.*, 1928, 45, 626 (Coll. A. Cbaudun). — La synthèse du saccharose, *B. Chim. Suer.*, 1928, 45, 544. — La culture par repiquage, *R. Chim. Suer.*, 1928, 45, 547.

1929

Autour de la synthèse du saccharose, *J. F. S.*, 13 avril 1929. — Sur la fermentation visqueuse de la Betterave gelée, *C. B.*, 1929, 188, 943, *La sucrerie belge*, 1929, 48, 247; *J. F. S.*, 18 avril 1929 (Coll. M. Simonet). — La fermentation visqueuse de la Betterave,

l'organisme qui la provoque, la nature de la matière gluante, *R. Chim. Sucr.*, 1929, 40, 505 (Coll. M. Simonet). — Sur quelques propriétés de la laminarine des Laminaires, *C. R.*, 1929, 188, 1449 (Coll. P. Ricard). — La laminarine des Laminaires, préparations et propriétés, *B. Chim. biol.*, 1929, 11, 1267 (Coll. P. Ricard). — Remarques sur le dosage de l'amidon par voie diastasique, *R. Chim. Sucr.*, 1929, 40, 177. — La loi d'action de la sucrase; eau libre, viscosité et vitesse d'hydrolyse, *R. Chim. biol.*, 1929, 11, 1291 (Coll. A. Chaudun). — Amidon, amylase et amylolyse, *B. Brasserie*, Louvain, juin 1929, p. 49. — Concentration du sucre et vitesse d'hydrolyse en milieu acide, *C. R.*, 1929, 188, 1291 (Coll. A. Chaudun). — Utilisation du glucose et du lévulose par les plantes supérieures, *C. R.*, 1929, 188, 697.

1930.

A propos d'une expérience d'épuration en eau de mer, *R. Chim. Sucr.*, 1930, 47, 303 (Coll. Miossec). — Les glucides des Graminées, *Rev. gén. Sc.*, 1930, 41, 691. — Les polysides lévogyres des Graminées, *J. F. S.*, 26 juillet 1930. — Le sucre des Floridées, *C. R.*, 1930, 180, 653 et *J. F. S.*, 22 mars 1930 (Coll. E. Guéguen). — Variation saisonnière de la teneur en sucre chez les Floridées, *C. R.*, 1930, 180, 884 et *J. F. S.*, 26 avril 1930 (Coll. E. Guéguen). — La constitution du principe sucré de *Rhodymenia palmata*, *C. R.*, 1930, 181, 163 et *J. F. S.*, 30 août 1930 (Coll. E. Guéguen). — Glucides et dérivés glucidiques des algues brunes, *C. R.*, 1930, 190, 1514 (Coll. P. Ricard). — Préparation et propriétés de la laminarine (*laminaro-holoside*) de *Laminaria flexicaulis*, *R. Chim. biol.*, 1930, 12, 88 (Coll. P. Ricard). — L'algine des Laminaires, *B. Chim. biol.*, 1930, 12, 1392 (Coll. P. Ricard). — La saccharase, *J. F. S.*, 26 avril 1930. — Le complexe entre l'enzyme et les produits d'hydrolyse lors de l'inversion diastasique du sucre, *C. R.*, 1930, 180, 1415 (Coll. A. Chaudun). — Les lois de l'inversion acide du sucre, l'effet de concentration du milieu. *La sucrerie belge*, numéro du centenaire, 25 juin 1930, p. 172. — Caractères de quelques hybrides de Betteraves, *C. R.*, 1930, 181, 730 et *J. F. S.*, 8 novembre 1930 (Coll. E. Bougy).

1931

La potasse dans la souche de la Betterave à sucre, *C. R.*, 1931, 188, 446 (Coll. P. Billon). — Potasse et Betterave, *J. F. S.*, 18 avril 1931. — Quelques chiffres de potasse dans la Betterave, *J. F. S.*, 10 octobre 1931. — Potasse, Betterave et fabrication. *La sucrerie belge*, 15 septembre et 1^{er} octobre 1931 et *J. F. S.*, 21 novembre 1931 (Coll. P. Billon). — Pectines et « Plus-sucre », *B. Chim. Sucr.*, 1931, 48, 16 (Coll. Billon et Miossec). — Le mot propre, *J. F. S.*, 21 février 1931. — Le glucide lévogyre des Asphodèles, *R. Soc. Chim.*, 1931, 48, 1542 (Coll. Ch. Neyron de Méons). — Composition de la gelée d'*Auricularia mesenterica*, *C. R.*, 1931, 188, 1455 (Coll. M. Quillet). — Action inhibitrice de certains produits sur l'hydrolyse diastasique du saccharose, *J. Chim. Phys.*, 1931, 28, 346 (Coll. A. Chaudun). — Les lois de l'inversion acide du sucre; l'effet de concentration du milieu, *C. R.*, X^e Congrès de Chimie industrielle (Liège), 1931, p. 796. — L'hydrolyse du sucre par les acides forts en présence de leurs sels, *C. R.*, 1931, 188, 1229 (Coll. A. Chaudun). — L'inversion acide du sucre; influence des sels neutres, *B. Chim. Sucr.*, 1931, 48, 369 (Coll. A. Chaudun).

1932.

Potasse et Betterave, *Rev. gén. Bot.*, 1932, 44, 5 (Coll. P. Billon). — Transformations chimiques au cours de la dessiccation, *J. F. S.*, 3 septembre 1932. — Utilisation de la soude en raffinerie, *C. R. du XI^e Congrès de Chimie industrielle (Paris)*, 1932, 87, 761 (Coll. A. Rousseau). — La floculation des jus végétaux en milieu alcalin, *B. Chim. Sucr.*, 1932, 48, 172 (Coll. A. Chaudun). — *Pelvetia canaliculata*, Déc. et Thur., source de l-fucose, *C. R.*, 1932, 184, 643 (Coll. P. Ricard). — Sur la gelée de l'œuf de *Phallus impudicus*, *C. R.*, 1932, 184, 1313 (Coll. M. Quillet). — Action des sels neutres sur l'inversion du sucre par les acides, *C. R.*, 1932, 184, 1074 (Coll. A. Chaudun). — L'hydrolyse acide du sucre, influence des sels neutres, *B. Chim. Sucr.*, 1932, 49, 365 et *Ann. Brass. Distill.*, 1932, 80, 387 (Coll. A. Chaudun). — Structure et richesse saccharine dans les hybrides de betteraves, *C. R.*, 1932, 184, 1680 et *B. Chim. Sucr.*, 1932, 49, 471 (Coll. E. Bougy). — Hybrides de Betteraves sucrières et fourragères. *C. R. 1^{re} et 2^e conf. internat. de la Betterave (Bruxelles, 1932)*, p. 9 et 15. — Chimisme spécifique et hybridation chez les Iris, *B. Soc. Bot.*, 1932, 78, 578.

1933.

Composition de la synanthrine de Tanret, *R. Chim. biol.*, 1933, 16, 402 (Coll. A. Chaudun). — Le raffinose chez les Céréales, *C. R.*, 1933, 188, 1825 (Coll. H. Belval). — Les glucides solubles de *Lemanea nodosa*, *C. R.*, 1933, 186, 1042 (Coll. J. Augier). — Les glucides de la Prêle des champs, *B. Soc. Bot.*, 1933, 80, 50 (Coll. J. Augier). — Physionomie des hybrides entre Betteraves sucrières et fourragères, *C. R.*, III^e Conf. internat. de la Betterave (Bruxelles, 1933). — Les leçons d'une expérience de sélection sur *Beta maritima*, *C. R.*, III^e conf. int. de la Betterave (Bruxelles, 1933). — Réflexions sur le sucre et la Betterave à sucre, *J. F. S.*, 28 janvier 1933. — Le déclin du sucre de Betterave, *Rev. gén. Sc.*, 1933, 44, 19-25. — Vers des rendements meilleurs, *R. Chim. Sucr.*, juin 1933. — La descendance de l'hybride Orge noire lisse X Orge blanche rugueuse, *B. Soc. Bot.*, 1933, 80, 537. — Floridoside, tréhalose et glycogène chez les algues rouges d'eau douce (*Lemanea, Sacherla*), *C. R.*, 1933, 186, 423 (Coll. J. Augier). — La « scilline », de *Scilla maritima* et le fructoside de *Scilla nutans*, *R. Chim. biol.*, 1933, 16, 1520 (Coll. A. Chaudun). — Le floridoside chez les Floridées, *C. R.*, 1933, 187, 1688 (Coll. E. Guéguen). — Un essai de sélection de la Betterave sauvage (*Beta maritima*), *C. R.*, III^e Ass. I. I. R. B., 1933, p. 48.

1934.

Le sucre des Floridées, *R. Muséum*, 1934, 8, 153. — Les ferments des pectines, *C. R.*, IV^e Congrès de Chimie biologique, Paris, Masson, 1934, p. 379. — Affinités chimiques et hybridation chez les Iris, *C. R.*, 1934, 198, 1257 (Coll. J. Caries). — Le raffinose dans les grains des Céréales, *R. Chim. biol.*, 1934, 18, 424 (Coll. H. Belval). — Betterave et canne à sucre; la Betterave peut-elle encore se défendre? *Le Monde Industriel*, 1934, p. 61-69. — La composition du ciment intercellulaire, *C. R.*, 1934, 198, 2116 et *J. F. S.*, 7 juillet 1934 (Coll. A. Chaudun). — Les matières pectiques dans la Betterave et dans les jus sucrés, III^e Congrès internat. Indus. Agric., Paris, 1934, t. 1, Q. 5, N., p. 3. — Pectine et ciment intercellulaire, *B. Chimie biol.*, 1934, 18, 1333 (Coll. A. Chaudun). — Sur l'amidon des Floridées, *C. R.*, 1934, 199, 968. — L'espèce spontanée *Beta patellaris*, Moq. Tond., *C. B.*, IV^e Ass. I. I. R. B., 1934, p. 105; *La sucrerie belge*, 1934, 54, n° 1, p. 2. *Public. I. B. A. B.*, 1934, 2, 129 (Coll. M. Picault). — La lévosiine dans les tiges de Céréales, *B. Soc. Bot.*, 1934, 81, 779 (Coll. H. Belval). — Lévosine et raffinose dans les grains et les farines. XIV^e Congrès Chim. indust., Paris, 1934 (Coll. H. Belval). — Le sucre de *Rivularia bullata*, *C. R.*, 1934, 198, 384 (Coll. J. Payen).

1935.

Les matières pectiques, nature, recherche et dosage, *R. Chim. Suer.*, 1935, 58, 95. — Sucre, cendres, azote et phosphore dans les Betteraves fourragères et sucrières et dans leurs hybrides, *C. R.*, 1935, 800, 853 (Coll. E. Bougy). — Chimisme et classification chez les végétaux, *Rev. gén. Sc.*, 1935, 80, 185. — La classification naturelle: l'œuvre d'Adanson, *Rev. Quest. scient.*, janvier 1935, p. 64. — Familles de plantes et espèces. *Etudes*, 1935, p. 386. — Les glucides de la farine et de la pâte, *C. R.*, 1935, 800, 2032 (Coll. H. Belval). — La lévosiine des grains et des farines, *R. Chim. biol.*, 1935, 17, 1040 (Coll. H. Belval). — Les matières pectiques en sucrerie de Betterave, *C. R.*, IV^e Congrès Intern. Indust. Agr., Bruxelles, 1935, t. I, Q. 5, G. — Les matières mucilagineuses de la Betterave, *C. R.*, V^e Ass. I. I. R. B., 1935, p. 60; *Public. I. B. A. B.*, 1935, 2, 147. — Détails de structure chez diverses sortes de Betteraves cultivées, *C. R.*, V^e Ass. I. I. R. B., 1935, p. 172; *Public. I. B. A. B.*, 1935, 2, 255 (Coll. M. Picault). — Les matières pectiques dans la Betterave et dans les jus sucrés, *R. Chim. Suer.*, 1935, 52, 625. — L'alcalinité des cendres de Betterave, sa signification, sa mesure, *C. R.*, V^e Ass. I. I. R. B., 1935, p. 36; *Public. I. B. A. B.*, 1935, 2, 247. — Hydrolyse diastasique, *in situ*, du ciment intercellulaire, *C. R.*, 1935, 801, 407 (Coll. A. Chaudun). — Recherche et dosage des matières pectiques dans les Betteraves et les produits de sucrerie; exposé critique des méthodes, *C. R.*, V^e Ass. I. I. R. B., 1935, p. 263; *Public. I. B. A. B.*, 1935, 2, 261. — Les sucres de la farine et de la pâte, *R. Soc. Chim.*, 1935, 8, 1907 (Coll. H. Belval). — Le phosphore dans la Betterave. XV^e congrès. Chimie Ind., Bruxelles, 1935, 8, 677 (Coll. E. Bougy). — Chimisme et hybridation chez les Végétaux, *Rev. gén. Sc.*, 1935, 48, 699. — L'inulogénèse chez les Composées, *C. R.*, 1935, 801, 1414. — Les glucides des Algues, *Bull. ass. française Avancement Sciences*, 1935, p. 804.

1936.

Les croisements entre Betteraves sucrières et fourragères, *R. Chim. Suer.*, 1936, 58, 209 (Coll. E. Bougy). — Sur la dégradation diastasique du ciment intercellulaire, *C. R.*, 1936, 808, 973 (Coll. A. Chaudun). — La théorie de la fermentation, *R. Chim. Suer.*, 1936, 58, 513. — Le taux des cendres et leur alcalinité dans la Betterave, *C. R.*, 1936, 802, 2171 (Coll. M. Simon) et *J. F. S.*, 8 août 1936, n° 32, p. 563. — Les glucides des feuilles de Betterave à l'automne; feuilles vertes et feuilles jaunes, *C. R.*, VI^e Ass. I. I. R. B., 1936, p. 68; *Public. I. B. A. B.*, 1936, 4, 191. — La fermentation panaire, *R. Chim. Suer.*, 1936, 58, 729 (Coll. H. Belval). — Les cendres et leur alcalinité dans la Betterave, *C. R.*, VI^e Ass. I. I. R. B., 1936, p. 55 et *Public. I. B. A. B.*, 1936, 4, 199 (Coll. M. Simon). — Pectate et arabane dans la membrane pecto-cellulosique, *R. Chim. biol.*, 1936, 18, 1578 (Coll. S. Lemoyne). — Chimisme et hybridation chez les Végétaux, *Scientia* (résumé), août 1936, p. 121. — Inulogénèse artificielle chez les Composées, *C. R.*, 1936, 808, 1280. — Sur la manne céleste du désert de Bagdad, *R. Soc. Bot.*, 1936, 88, 482 (Coll. H. Belval). — Le métabolisme du sucre dans la fermentation alcoolique, *Rev. gén. Bot.*, 1936, 48, 697. — La sixième génération de l'Hybride Géante blanche X Sucrière Vilmorin A., *Public. I. B. A. B.*, 1936, 4, 267 (Coll. E. Bougy); *C. R.*, VI^e Ass. I. I. R. B., 1936, p. 147. — Phosphore et azote dans la Betterave, *Public. I. B. A. B.*, 1936, 4, 271 (Coll. E. Bougy); *C. R.*, VI^e Ass. I. I. R. B., 1936, p. 80.

1937.

Structure du cordon de la Betterave, *C. R.*, VII^e Ass. I. I. R. B. (Coll. M. Picault) et *La sucrerie belge*, 1937, 58, 309 (Coll. M. Picault). — Les sucres de la « Manne céleste » du désert de Bagdad, *R. Chim. Suer.*, 1937, 54, 12 (Coll. H. Belval). — La glycolyse, *Rev. Quest. scient.*, juillet 1937, p. 35. — Réactions biochimiques et structure cellulaire. *Etudes*, 1937, 281, 804. — Affinités chimiques et classification chez les Hordées, *C. R.*, 1937, 805, 191 (Coll. H. Belval). — L'hérédité des caractères physiologiques chez la Betterave, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 1937, 18, 93, in « Volume publié à la mémoire de Julien Costantin », Paris, Masson, 1937. — La corrélation des caractères et la sélection; le cas de la Betterave, in « Hommage au Professeur E. C. Théodoresco », Bucarest, 1937. — Azote, cendres et organates dans la betterave, *C. R.*, VII^e Ass. I. I. R. B., Bruxelles, 1937, p. 63 et *Public. I. B. A. B.*, 1937, 5, 509 (Coll. M. Simon). — Azote et phosphore dans les feuilles de Betteraves à l'arrière-saison, *C. R.*, VII^e Ass. I. I. R. B., Bruxelles, 1937, p. 73 et *Public. I. B. A. B.*, 1937, 5, 519 (Coll. E. Bougy). — La lévosiine, du grain de blé au pain, *R. Chim. biol.*, 1937, 18, 65 (Coll. H. Belval). — Sur une expérience de vicinisme. *Public. I. B. A. B.*, 1937, 5, 5. Les oxydases de la Betterave, *Public. I. B. A. B.*, 1937, 5. — La structure du cordon radulaire de la Betterave. *Public. I. B. A. B.*, 1937, 5 (Coll. M. Picault). — Le phosphore et l'azote dans la Betterave, en fin de saison, *C. R.*, VII^e Ass. I. I. R. B., 1937. — Les cendres et leur alcalinité au cours de la maturation de la Betterave, suivant la dose et la nature de l'engrais azoté, *C. R.*, VII^e Ass. I. I. R. B., 1937 (Coll. M. Simon). — Sur le flori-

doside, a-monogalactoside du glycérol, *B. Soc. Chim.*, 1937, 4, 277. — Sur la gomme de Canne à sucre, *C. R.*, 1937, 264, 1010 (Coll. H. Belval).

1938.

Recherche et dosage des matières pectiques, *R. Chim. biol.*, 1938, 96, 848 (Coll. S. Lemoyne). — Sur la gomme de Canne à sucre, *La sucrerie belge*, 1938, 67, 878 (Coll. Belval). — A la recherche de petites quantités de matières pectiques dans les produits de sucrerie, *Bull. Chim. Suc.*, 1938, 65, 433 (Coll. S. Lemoyne). — Les grands courants d'idées en sélection Betteravière, *Bull. Chim. Sucr.*, 1938, 66, 521. — Le rapport du phosphore à l'azote dans la Betterave, *Bull. Chim. Sucr.*, 1938, 66, 97 (Coll. E. Bougy). — L'amidon des feuilles de Betteraves, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., p. 26 et *Public. I. B. A. B.*, 1938, 6, 183. — Affinité et chimisme chez les Hélianthès greffés, *C. B.*, 1938, 866, 140. — La déhiscence des anthères et l'épanouissement du stigmate chez diverses sortes de Betteraves, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., 1938, p. 196 et *Public. I. B. A. B.*, 1938, 6 (Coll. J. Vidal). — Première génération d'hybrides: Kuhn X Mangold, Vilmorin AX Mangold, Mangold X Kuhn, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., Bruxelles 1938, p. 199 et *Public. I. B. A. B.*, 1938, 6, 471 (Coll. E. Bougy). — Statistique relative au nombre des lames stigmatiques dans une variété sucrière, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., 1938, p. 181 (Coll. J. Vidal). — La tricotyldonie chez la Betterave, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., 1938, p. 188. — Une sélection laborieuse, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., 1938, p. 198 et *Public. I. B. A. B.*, 1938, 6, 465 (Coll. E. Bougy). — Azote et organates dans la Betterave suivant la source d'azote, *C. R.*, VIII^e Ass. I. I. R. B., 1938, p. 62 et *Public. I. B. A. B.*, 1938, 6, 459 (Coll. M. Simon). — Azote, organates et richesse saccharine dans la Betterave, *C. R.*, 1938, 667, 1345 (Coll. M. Simon).

1939.

La tyrosinase, *Rev. Quest. scient.*, 1939. — L'inulogénèse chez les plantes annuelles, *C. R.*, 1939, 868, 549 (Coll. MM. Chollet). — Un glucide original chez les Floridées du genre *Polysiphonia*, *C. R.*, 1939, 868, 1450 (Coll. J. Augier). — Chiffre de décarboxylation et teneur en pectine de la pulpe de Betterave, *Bull. Chim. Sucr.*, 1939, 66, 385 (Coll. S. Lemoyne). — La gomme de Canne à sucre, *Bull. Chim. Sucr.*, 1939, 66, 481 (Coll. H. Belval). — Les croisements de sucrières et de fourragères, dissociation en F₂ de l'hybride Kuhn X Mangold, *C. R.*, IX^e Ass. I. I. R. B., Bruxelles, 1939, et *Public. I. B. A. B.*, 1939, 7, 28 (Coll. E. Bougy). — Biochimie de la Betterave dans les premières semaines de végétation, *C. R.*, IX^e Ass. I. I. R. B., 1939, et *Public. I. B. A. B.*, 1939, 7, 135 (Coll. S. Lemoyne). — Sur le diagnostic précoce de la Variété, *C. R.*, 1939, 869, 426 (Coll. S. Lemoyne). — Le jaunissement automnal des feuilles de Betterave, *C. R.*, 1939, 866, 970 (Coll. S. Lemoyne).

1940.

Le jaunissement automnal des feuilles de Betterave, *J. F. S.* 1940, 81, 83. — Données récentes sur l'enchaînement des réactions dans la fermentation alcoolique, *Bull. Chim. Sucr.*, 1940, 67, 21. — Sur la constitution du dextrane, *C. R.*, 1940, 816, 517 (Coll. H. Belval). — Notice sur la vie et les travaux de Louis Mangin (1852-1937), *Publie. de l'Institut, Académie des Sciences*. — Remarques sur l'effeuillage des Betteraves. *La vie agricole et rurale*, 1940, 86, 14. — Physionomie du bouquet foliaire de la Betterave à l'automne, *Public. I. B. A. B.*, 1940 (Coll. S. Lemoyne et E. Bougy). — La matière uronique de la moelle d'Hélianthus, *C. R.*, 1940, 811, 44 (Coll. S. Lemoyne). — Discours pour la cinquantenaire de la radioconductivité, 24 novembre 1940. — Rapport sur la Faculté des Sciences, 27 novembre 1940. — Phénolases et indophénolases chez les champignons, *C. R.*, 1940, 811, 1450 (Coll. Mlle Legrand). — Sur la constitution du dextrane, *J. F. S.*, 1940, 17, 208 et *Sucrerie belge*, 1940, 66, 343 (Coll. H. Belval).

1941.

Les fructosanes et leur identification, *B. Soc. Bot.*, 1941, 87, 341 (Coll. H. Belval). — Caramélisation des fructosanes sous l'action de la chaleur, *C. R.*, 1941, 818, 521 (Coll. Belval). — Caramélisation du fructose et des fructosanes par la chaleur, *B. Chim. Sucr.*, 1941, 68, 281 (Coll. H. Belval). — Physionomie du bouquet foliaire de la Betterave à l'automne, *J. F. S.*, 1941, 82, 68 et 83 (Coll. S. Lemoyne et E. Bougy). — Azote nitrique ou ammoniacal pour la Betterave, *Bull. Chim. Sucr.*, 1941, 68, 3. — Enattendant la Betterave polyploïde, *Public. I. B. A. B.*, 1941, 9, 219. — L'amélioration de la Betterave à sucre et les lois de la physiologie. A la recherche de la superbetterave, *Public. du Centre de perfectionnement technique*, 6 juin 1941. — Rapports sur les prix Montagne et de Coincy, *C. R.*, 1941, 816, 919.

1942.

Sur la fermentation du jus de Topinambour, *C. R.*, 1942, 814, 522 (Coll. H. Belval). — Les glucides du Topinambour, *Bull. Chim. Sucr.* 1942, 69, 179-215.

1943.

Chaux et magnésie dans la Betterave, *C. R.*, 1943, 816, 167 (Coll. E. Bougy). — Le Calcium et le Magnésium dans la Betterave, *Bull. Chim. Sucr.*, 1943, 69, 104 (Coll. E. Bougy).

OUVRAGES PUBLIÉS.

Chapitre: *Physiologie et Chimie végétales*, aux *Tables annuelles des Constantes*, Paria, Gauthier-Villars, vol I, p. 641; II, p. 696; III, p. 505; IV, p. 1200; V, p. 1592.
De la Matière à la Vie, in-12, 836 p., Paris, Beauchesne, 1926.
Les Diastases, t. I: *Les Hydrolases*, in-12, 320 p., Paris, Doin, 1931.
 A l'impression: *La Chimie des plantes*, Paris, Flammarion, 1948.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUILLET 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M. GUERRET, la Société de Recherches et d'Entreprises Industrielles et Chimiques.

Sont présentés et nommés membres de la Société :

M. Maxime FESNEAU, chimiste, 54, rue Gambetta, Fontaines-sur-Saône (Rhône), présenté par MM. CHALENDRAD et DELAËY.

M. Jean JACQUES, ingénieur-chimiste I. C. P., Laboratoire des Spécialités (Lassa), 8, rue Monribot, Épinay-sur-Seine, présenté par MM. WILLEMART et G. CHAMPETIER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 26 juin, par MM. H. PENAU, C. LEVADITTI et G. HAGEMANN (871); le 3 juillet, par M. PERPEROT (872).

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Einführung in die Stochiometrie, par P. NYLÉN et N. WIGREN. Dresde et Leipzig; Thöed. Steinkopff, 1942.

Les hydrates du sulfate de glucinium mis en évidence par l'étude des systèmes :



par R. ROHMER.

L'étude du système $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{Gl}$ révèle l'existence, à côté de la phase usuelle à 4 mol. g d'eau, de plusieurs autres hydrates.

A basse température, entre $-16^{\circ},4$ et $-18^{\circ},5$, on rencontre le pentahydrate, décelé par analyse thermique, dès qu'on opère lentement sur d'importantes quantités de sel.

En faisant bouillir la solution saturée en sulfate de glucinium, la température d'ébullition atteint un premier palier à 117° , décroît après un certain temps, atteint un deuxième palier à $111^{\circ},6$, décroît encore et se fixe à $109^{\circ},4$. Les trois paliers successifs correspondent chacun à la formation d'une phase bien définie, le premier à SO_4Gl , 4 H_2O , le second à SO_4Gl , 2 H_2O et le dernier à SO_4Gl , H_2O . On observe le même phénomène pour la solubilité, mais il dure entre quinze et deux cents jours suivant que l'on se rapproche ou que l'on s'écarte de la température d'ébullition. L'expérience, répétée à plusieurs températures, permet de construire la courbe de solubilité de chacun des trois hydrates. A partir de 76° le monohydrate constitue la phase stable, mais on n'y arrive qu'après plusieurs mois d'agitation. Au-dessus de $88^{\circ},4$ on rencontre le dihydrate avant d'arriver au monohydrate. Les équilibres en présence de cette phase sont toujours labiles bien qu'ils puissent durer plusieurs mois.

Le tétrahydrate de glucinium subit donc, à partir de 76° , une déshydratation en solution. Au-dessus de $88^{\circ},4$ celle-ci se fait avec passage par l'hydrate intermédiaire à 2 mol. g d'eau.

La nature des phases solides a été déterminée indirectement en appliquant la méthode des restes au système : $\text{SO}_4\text{Gl}-\text{SO}_4\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ à $-17^{\circ},5$ et à 100° .

Sur un tellurure de tungstène Te_2W ,
par André MORSTTE.

Ce composé a été obtenu par union directe des éléments au-dessus de 535° dans le vide en tube scellé.

Il est stable jusqu'à 735° . Au-dessus de cette température, dans le vide, il se dissocie en ses constituants.

L'existence d'un tellure de tungstène moins riche en tellure n'a pu être mise en évidence.

Description de quelques caractères physiques et chimiques du ditellure de tungstène. Ce corps possède une structure lamellaire analogue à celle du ditellure de molybdène antérieurement décrit.

M. G. VAVON expose les résultats qu'il a obtenus en collaboration avec M. P. MORTEZ dans la synthèse de substances aromatiques par condensation des halogénures gras avec les magnésiens aromatiques en présence de FeCl_3 . Ce chlorure est un catalyseur puissant : à la concentration de 1/1000, il donne la demi-réaction, à 0° , en 3 heures pour le couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} + n \text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ alors que, sans catalyseur, aucune réaction n'est décelable au bout de 8 jours.

Les corps suivants ont été ainsi préparés avec des rendements de 50 à 60 0/0 : éthylbenzène *n*-propylbenzène isopropylbenzène *n*-butylbenzène isobutylbenzène *p*-éthylanisol α -isopropyl et α -*n*-butylnaphtalène.

L'intérêt de cette méthode de synthèse réside en ce que le radical est introduit avec sa structure non modifiée. — Les bromures de *n*-propyle et d'isobutyle donnent les *n*-propyl- et isobutyl-benzènes, là où la méthode de Friedel et Crafts conduit à l'isopropyl- et au pseudobutyl benzène.

Cette méthode ne s'applique pas aux halogénures tertiaires : ainsi le chlorure et le bromure de pseudobutyle opposés à $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ne donnent que des traces de pseudobutylbenzène ; on obtient surtout de l'isobutane, de l'isobutène et du diphenyle.

Par contre la condensation se fait entre halogénures et magnésiens aromatiques : le bromobenzène a donné un rendement de 61 0/0 en diphenyle, le *p*-bromoanisole de 56 0/0 en dianisyle.

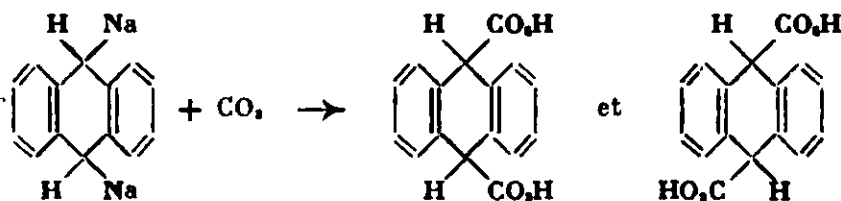
M. VAVON signale enfin qu'en collaboration avec M. E. BOURLAND, il a obtenu des condensations d'éthers phénoliques et de magnésiens du type :



où FeCl_3 est également un catalyseur très actif.

Les acides mésodihydroanthracènedicarboxyliques stéréoisomériques,
par MM. Charles DUFRAISSE et Jean MATHIEU.

Ces acides proviennent de l'action de l'anhydride carbonique sur le produit d'addition du sodium à l'anthracène, suivant une réaction due à SCHLENK.



Dans leur important mémoire de 1928 (*Lieb. An.*, 1928, 463, 1), SCHLENK et BERGMANN avaient décrit, comme produits de cette réaction, deux acides appelés α et β , et fondant respectivement à 286° et 294° . Avec le lithium au lieu de sodium, les mêmes auteurs avaient cru trouver un isomère en surnombre, fondant à 297° et dénommé γ .

Récemment BEYER et FRITSCH (*Ber.*, 1941, 74, 494), ont reproduit la réaction et ne signalent qu'un seul acide, fondant à 305° - 307° .

Reprenant le travail, MM. Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU ont reconnu que ces divers produits étaient des mélanges variables des deux stéréoisomères prévus par la théorie. Ils ont réussi à isoler ces deux corps par une méthode qui sera décrite au *Bulletin*. Les points de fusion instantanée au bloc d'or ont été trouvés à 281° - 283° , pour l'un, et vers 380° , pour l'autre. La décomposition des deux, très rapide à chaud, laisse un léger flottement sur le point exact de la fusion, mais insuffisamment pour justifier les écarts avec les données antérieures. Au reste la principale divergence n'est pas là ; elle réside dans le fait qu'il n'y a pas correspondance entre les points de fusion. Autant que permet d'en inférer la description très sommaire qu'en ont faite SCHLENK et BERGMANN, l'acide α , donné comme fondant le plus bas (286°), paraît correspondre à l'isomère fondant le plus haut d'après Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU (380°). Réciproquement, l'acide β fondant le plus haut d'après SCHLENK et BERGMANN (294°) correspondrait à l'isomère fondant plus bas d'après Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU (281° - 283°). Il n'y a approximativement accord que pour les éthers méthyliques, qui fondent tous les deux au même point, à un

degré près, 166°-167°, contre 162°,5-163° et 163°,5-165° d'après SCHLENK et BERGMANN. On constate une forte dépression des températures de fusion pour les mélanges des esters, mais non pour les mélanges des acides.

Quant au produit formé à partir du dérivé lithiné, c'est un mélange très analogue à celui qui provient du dérivé sodé : il n'y a donc pas lieu de maintenir la notion d'isomérisation supplémentaire pour les acides mésodihydroanthracènedicarboxyliques.

SÉANCE DU VENDREDI 22 OCTOBRE 1943.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M^{lle} Jacqueline PERNIN, pharmacien, 138, rue du Château, Boulogne-sur-Seine (Seine), présentée par MM. SOMMELET et HARISPE.

M. Jean SICÉ, pharmacien, assistant à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille, 5, rue du Châlet, Marseille (B.-d.-R.), présenté par MM. BAUDART et RAYMOND.

M. Marcel LEMONNIER, licencié ès sciences chimiques, 37, rue de la Source, Bruxelles (Belgique), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Henri GUINOT, ingénieur chimiste E. P. C. I., Directeur des Études et Applications Industrielles à la Société « les Usines de Melle », 31, rue de Vergennes, Versailles (S.-et-O.), présenté par MM. DELEPINE et DUFRAISSE.

M. Jacques-Jean TESTE, docteur en pharmacie. Pharmacien chimiste de la Marine, 68, boulevard Saint-Marcel, Paris (5°), présenté par MM. AUBIER et ROY.

M. BOUX DE CASSON, ingénieur chimiste, licencié ès sciences, 1, rue du Guichet, Clichy (Seine), présenté par MM. CHAUVENET et COURTY.

M. Jean RENAULT, pharmacien, interne des Hôpitaux, 4, rue Voisembert, Issy-Les Moulineaux, présenté par MM. SOMMELET et GAUTIER.

M. Jean LECOCQ, Ingénieur E. P. C. I., 11, rue Pierre-Nicole, Paris (5°); M. Antonin DELUZARCHE, ingénieur I. C. C., licencié es-sciences, 71, boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand; M. Georges CHATELUS, ingénieur I. C. C., licencié ès sciences, 28, avenue Pasteur, Chamalières (Puy-de-Dôme), présentés par MM. BUU-HOI et P. CAGNIANT.

M. Dikran DERVICHIAN, Institut Pasteur, 28, rue Dutot, Paris, présenté par MM. TRÉPOUEL et G. CHAMPETIER.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le 13 août, par les Établissements CBRIS (873); le 13 août, par M. G. IGOLEN (874); le 14 juillet, par la Société TOMBAREL Frères (875); le 20 août, par MM. PENAU, LEVADITTI et G. HAGEMANN (876); le 15 septembre, par M. EVIEUX (877), le 19 septembre, par M. EVIEUX (878); le 12 octobre, par la Société TOMBAREL Frères (879).

La Société a été informée très tardivement du décès du Professeur Henri TER MEULEN, survenu à La Haye, le 24 juin 1942.

Né à Amsterdam le 30 novembre 1871, il fut professeur à l'Université technique de Delft de 1905 à 1936 et, au cours de sa longue carrière, deux principales distinctions lui furent attribuées : la médaille d'or Hoogewerff fondée en 1930 et le doctorat d'honneur de l'Université d'Amsterdam en 1932. Notons aussi que le défunt fut élu membre de l'Académie Néerlandaise Royale des sciences en 1931.

Nous devons un hommage particulier à la mémoire de Henri TER MEULEN. En 1933, il était venu à Paris faire à la Sorbonne une conférence magistrale sur les méthodes d'hydrogénation.

À la suite de cette conférence, et à la demande de notre ancien Président Georges URBAIN, le Professeur TER MEULEN avait organisé, à l'Institut de Chimie, un cycle de dix séances de travaux pratiques sur ses procédés d'analyse élémentaire par hydrogénation accompagné d'une demi-douzaine de conférences, faites par lui la première année.

Ces travaux pratiques ont été organisés une deuxième année et dirigés par une de ses assistantes, M^{lle} RAVENSWAY.

La Société Chimique renouvelle à la famille du Professeur TER MEULEN, à son fils, en particulier, l'expression de ses sincères condoléances.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Nouvelle méthode d'analyse qualitative des cations, par G. CHARLOT et D. BÉZIER. Presses Documentaires, Paris, 1943.

Spectres d'absorption des liquides, solutions et solides, par M. MAGAT et N. MAHER. Tables annuelles de Constantes et Données numériques n° 39, Hermann et Cie éditeurs, Paris, 1943.

Au cours des vacances nous est parvenue la nouvelle de la mort de M^{lle} Jeanne FORET, docteur ès sciences, décédée à Périgueux le 11 août, dans sa 43^e année. A sa mère et à sa famille ont été exprimés les sentiments attristés de la Société Chimique.

Enfin, le mercredi 20 courant ont eu lieu, à Paris, les obsèques de M. Justin DUPONT, Président d'Honneur du Groupement des techniciens de la Parfumerie, Administrateur des Établissements Roure-Bertrand fils et Justin Dupont, Officier de la Légion d'Honneur. Élève de Friedel et Ingénieur de l'École de Physique et de Chimie, Justin DUPONT a publié ses travaux dans notre *Bulletin*, recherches se rattachant le plus souvent à l'industrie des matières odorantes. Il a écrit avec P. Freundler la première édition du *Manuel opératoire de Chimie organique*, préfacé par Friedel.

Justin DUPONT fut à plusieurs reprises Membre du Conseil de notre Groupement et, lui-même industriel, il comprenait les besoins de la Société et s'efforçait de chercher l'appui nécessaire de l'Industrie à l'œuvre commune du plus grand développement de la Chimie dans notre pays.

Nous assurons M^{me} Justin DUPONT et sa famille de notre douloureuse sympathie.

M. Y.-R. NAVES nous a fait parvenir la communication suivante :

Au cours de la séance du 26 mars 1943, la Société a entendu une communication de M. G. IGOLIN concernant la composition de l'essence de lavandin dans laquelle cet auteur déclarait : « Aucun travail sur la composition chimique de l'essence de lavandin n'a été publié jusqu'à présent (1) ».

Ce chimiste passe ainsi sous silence les travaux qu'avec la collaboration d'Angla au seul j'ai consacrés à cette composition (2). Cependant ces travaux motivèrent un échange de correspondance entre lui et moi.

Nouveaux constituants de l'essence de lavandin,

par G. IGOLIN.

Communication présentée par M. le chanoine PALFRAY.

L'auteur a pu mettre en évidence de nouveaux constituants de l'essence de lavandin, qu'il a identifiés par fusion mélangée de dérivés cristallisés. Ce sont : la *n*-hexanal (semi-carb., F = 110°-111°; dinitro-2,4-phénylhydrazone, F = 106°; la *n*-oclanal (semi-carb., F = 98°; thiosemicarb., F = 94°-95°); l'aldéhyde cuminique (semicarb., F = 225°; dinitro-2,4-phénylhydrazone, F = 239°-240°); *n*-hexanol (allophanate, F = 168°-169°; naphtyluréthane, F = 59°); diacétyle (phénylhydrazone et diméthylglyoxime).

Sur la détection des vapeurs de trichloréthylène en faible proportion dans l'air

(Communication préliminaire.)

par Léonce BARSÉ.

Communication présentée par M. le chanoine PALFRAY.

Si l'on fait passer, sur du camphre, de l'air contenant des vapeurs de trichloréthylène, on constate une liquéfaction instantanée du camphre, solubilisé par ces vapeurs, de telle sorte qu'on peut déceler ainsi des quantités très minimes de trichloréthylène dans l'air (nos premiers essais indiquent une sensibilité minimum de 1 : 10.000).

Ajoutons tout de suite que le phénomène n'est pas limité au trichloréthylène.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 12, 221.

(2) NAVES et ANGELA, *Ann. Chim. Anal.* 1941, 22, 204. — NAVES, *Fette und Seifen*, 1942 48, 187.

Il permet de déceler, sensiblement dans les mêmes proportions, les vapeurs d'autres produits, spécialement des solvants usuels, employés dans tant d'industries modernes.

Parmi ceux sur lesquels ont porté nos essais préliminaires et qui se sont montrés particulièrement actifs, nous citerons : le chloroforme, l'éther, le benzène, l'acétone, le sulfure de carbone, etc.

D'une façon générale, nous avons trouvé que cette propriété appartient à diverses fonctions chimiques :

Hydrocarbures benzéniques : benzène, xylène, etc.

Dérivés halogénés d'hydrocarbures : trichlorométhane, trichloréthylène, etc.

Éthers : éther ordinaire.

Cétones : acétone.

Acides et esters : acide acétique, acétate d'éthyle, acétate d'amyle.

Sulfure de carbone.

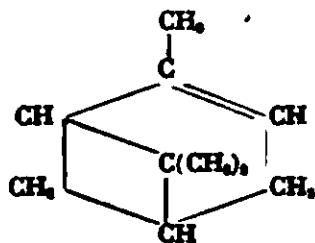
En revanche, les carbures de la série acyclique paraissent sans action.

L'auteur désire faire observer que le point de départ de cette étude, c'est-à-dire la liquéfaction du camphre sous l'action des vapeurs de trichloréthylène, avait déjà été remarqué par lui au cours de travaux antérieurs faits en collaboration avec le Professeur Frédéric BORDAS.

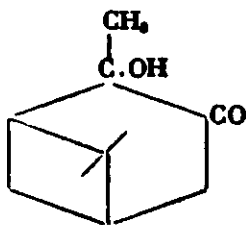
Il se propose de continuer et compléter ces recherches.

Sur un produit neutre de l'oxydation du pinène : Hydroxy-2 pinanone-3 ou hydroxy-pinocamphone, par MM. DELÉPINE, A. HOREAU et M^{me} M. GRANDPERRIN-HARISPE.

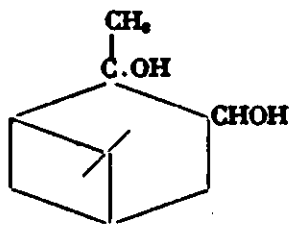
En 1932, M^{me} Grandperrin et M. Delépine, dans une communication au 65^e Congrès des Sociétés Savantes, avaient rapporté que lors de l'oxydation permanganique du pinène I, en présence de sulfate d'ammonium, effectuée en vue de préparer l'acide pinonique, on obtient en même temps un produit neutre qu'ils ont caractérisé comme le céto-alcool de constitution II; entre autres, on en dérive un pinène-glycol III, etc.



I. Pinène.



II. Céto-alcool.



III. Pinène-glycol.

Les auteurs, avec M. Horeau, ont continué cette étude, bien qu'il y ait eu divers travaux à l'étranger sur le même sujet. Ils sont arrivés à un ensemble où ils décrivent l'obtention du céto-alcool, de sa semicarbazone, sa transformation en dérivé dibromé, en dérivé benzylidénique, en pinène-glycol. A son tour, le céto-alcool a été oxydé en acides pinonique et pinononique (oxime, semi-carbazone), le pinène-glycol, en céto-alcool et acide pinonique; le pinène-glycol a été déshydraté en pinol changé lui-même en dibromure. Le dérivé benzylidénique a été hydrogéné en benzyl-4 hydroxy-2 pinanone-3; la semi-carbazone du céto-alcool avait été antérieurement soumise par M. Delépine à une transformation en carvone; on peut ajouter qu'il se forme simultanément du carvacrol.

Pour presque toutes les substances envisagées, on a décrit les formes dextrogyres et lévogyres pures, ainsi que les racémiques. Elles constituent des substances pour la plupart magnifiquement cristallisées. Le pouvoir rotatoire est de sens variable avec l'origine. Le pinène *d* donne un céto-alcool lév.; le cétoalcool lév. donne une semicarbazone dext., un dérivé dibromé lév., un dérivé benzylidénique dext. puis benzylque dext., un pinène glycol dext. conduisant à un pinol lév. Et *vice versa*, si l'on parlait d'un pinène lévogyre.

Le travail détaillé, avec un historique, sera publié aux *Annales de chimie*.

Action de l'ammoniac sur les esters tartriques. Tartrimides. Saponification des tartramides,

par M. M. BADOCHÉ.

L'action de l'alcool ammoniacal sur le *d*-tartrate diéthylique fournit un mélange renfermant 30 0/0 de *d*-tartrimide, $C_8H_{10}O_4N$, jusqu'ici inconnu, $[\alpha]_D = 198^\circ$;

$F = 218^\circ$, et 65 0/0 de *d*-tartramide $[\alpha]_D = 111^\circ$, 6. Dans les mêmes conditions, le *dl*-tartrate diéthylique donne le *dl*-tartrimide $F = 206^\circ$ et le *dl*-tartramide. Les imides ont été caractérisés d'une part, par leurs sels argentique et mercurique, et d'autre part, par l'action des alcalis qui les saponifient en thréotartramates alcalins.

En possession, des *d* et *i*-tartramides à l'état pur, on a pu faire l'étude de leur saponification. Les résultats expérimentaux sont en accord, une fois de plus, avec l'hypothèse émise antérieurement par M. Delépine et moi-même et d'après laquelle la saponification alcaline des amides avait lieu par l'intermédiaire d'une forme transitoire énolamine. A condition d'envisager l'énolisation nécessaire des deux fonctions amides, condition rendue nécessaire par l'observation que la saponification totale du tartramide ne donne pas de racémique, le passage par cette forme a permis de prévoir, en particulier, que la saponification du *d*-tartramide ne peut conduire qu'à de l'acide *d*-tartrique et à de l'acide méso-tartrique sans formation d'acide racémique; de même, le *i*-tartramide conduit après saponification alcaline à l'acide racémique et à l'acide *i*-tartrique.

Bis-bétalnes des bases bis-pyridiniums β -carboxylées; stabilité singulière d'une des deux liaisons bétalniques;
par MM. J. A. GAUTIER et E. LEROI.

Alors que les halogénures de bis-pyridiniums dérivés de l'amide nicotinique s'obtiennent aisément, les tentatives pour préparer les mêmes sels à fonction bis- β -carboxylée sont en général infructueuses; au lieu du sel normal (I) on isole un composé (II) à fonction monobétalnique, que l'on peut considérer comme un sel basique de la bis-bétalné correspondante (III), elle-même facilement accessible.

L'une des deux liaisons bétalniques montre donc une stabilité privilégiée; cette stabilité a été étudiée en fonction de la longueur de la chaîne $(CH_2)_n$ entre azotes et en fonction de la nature de l'halogène (Cl, Br, I). Hypothèse sur la position de la liaison monobétalnique privilégiée.



Société chimique de France. Section de Lille.

SEANCE DU VENDREDI 28 MAI 1943.

Contribution à l'étude des dérivés halogénés du méthane;
par M^{lle} M. L. DELWAULLE et M. F. FRANÇOIS.

1° $CHCl_2Br$.

a) Un nouveau mode de formation est indiqué: action du bromure de lithium en solution dans l'alcool méthylique sur le chloroforme en tube scellé vers 150° . Un seul chlore est remplacé par le brome.

b) Au spectre Raman déjà décrit de ce composé, mais ne comportant que huit raies, il faut ajouter la raie 217 cm^{-1} . Les trois premières raies du spectre sont très voisines de celles du spectre de $CFCl_2Br$: elles caractérisent les vibrations propres de $-CCl_2Br$.

2° $CHFCl_2$.

Il a été préparé par la méthode de Swarts. Lors de la purification du produit par lavage à l'eau glacée, on a constaté la formation facile d'un hydrate cristallisé dont la composition est voisine de $CHFCl_2 \cdot 10 H_2O$. L'existence d'un tel hydrate pourrait s'expliquer par la théorie des valences complémentaires.

Au spectre Raman déjà décrit, mais ne comportant que sept raies, il faut ajouter les raies 1067 cm^{-1} et 1248 cm^{-1} ; la raie 1067 cm^{-1} caractérise la liaison C-F.

Le spectre obtenu avec un spectrographe à trois prismes montre en outre que la fréquence la plus symétrique est en réalité un doublet dû à un phénomène de résonance conformément à la théorie de Fermi, puisque la somme de deux des

fréquences 277 et 458 du spectre est voisine de 728-736. Le même dédoublement est observé dans le spectre de CHFCIBr où la même coïncidence se produit. Il n'a pas lieu pour les spectres de CHFBr , CHCl_2Br , CHClBr , où elle ne se produit pas.

3° CH_2FBr .

a) Une nouvelle préparation a été mise au point : elle consiste à traiter le bromure de méthylène par le fluorure d'argent ;

b) Par action de l'eau glacée, il y a formation facile d'un hydrate cristallisé, non encore analysé ;

c) Le spectre Raman présente les neuf fréquences prévues. Parmi celles-ci, la raie 1050 caractérise la liaison C-F. La fréquence la plus symétrique est encore un doublet. L'explication est la même que précédemment, l'harmonique 2×314 étant voisin de 624-641 ;

Réduction du mélange d'une cétone et d'un ester par le sodium en présence d'eau ;
par J. WIEMANN.

Il a été montré antérieurement que la réduction d'un mélange de deux cétones R_1COR_2 et R_3COR_4 donne avec un assez bon rendement le glycol mixte $\text{R}_1\text{R}_3\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{R}_2\text{R}_4$; cette synthèse doit se faire par l'intermédiaire des radicaux $\text{R}_1\text{R}_3\text{C}(\text{OH})$ et $\text{R}_2\text{R}_4\text{C}(\text{OH})$; or, les ester peuvent être réduits à froid par le sodium d'après le schéma :



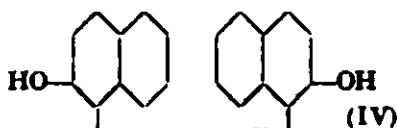
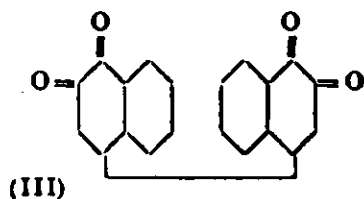
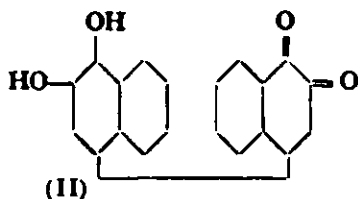
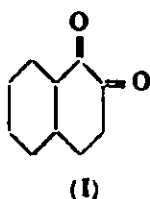
dans la réduction d'un mélange d'une cétone et d'un ester le radical intermédiaire R-C(ONa)= ou son produit d'hydrolyse R-C(OH)= devait pouvoir se combiner aux radicaux $\text{H}_2\text{R}_2\text{C(OH)}$; effectivement on obtient ainsi des glycérols penta-substitués $\text{R}_1\text{R}_3\text{C(OH)-C(OH)R-R}_2\text{R}_4\text{C(OH)}$; les rendements ne sont pas bons à cause de la saponification de l'ester ; mais les matières premières sont très accessibles ; c'est donc un procédé général de synthèse des triols de ce type, qui ne sont pas abordables par d'autres méthodes.

Sur l'oxydation du β -naphthol sans rupture des noyaux.

MM. A. LEMAN et Michel DELANNOY communiquent :

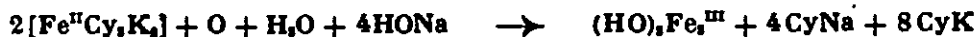
Dans l'étude de l'oxydation du β -naphthol par MnO_2/K en milieu sulfurique, nous avons pu préciser le nombre d'atomes d'oxygène utilisés en dosant, en retour, le pouvoir oxydant des peroxydes de Mn formés. Nous avons confirmé le fait que le stade de 7 atomes d'oxygène est facilement obtenu pour une acidité faible, à chaud (moins de 1 mol. de SO_3H_2 par mol. de naphthol), ou pour une acidité moyenne (environ 5 mol.) à froid.

Les colorations obtenues dès le début de l'oxydation, et qui semblent indiquer la formation intermédiaire de produits quinoniques, nous ont amenés à étudier l'oxydation ménagée, sans rupture des noyaux. Il ne semble pas qu'il faille admettre comme intermédiaire obligatoire, pour la totalité du produit oxydé, ni la β -naphthoquinone (I), ni le dihydroxy-3.4 dioxo-3'.4' dinaphtyle-1.1' (II) préparé aisément par action de SO_3H_2 dilué sur la β -naphthoquinone, ni la dinaphtyl-1.1' diquinone-3.4.3'.4' correspondante (III). Quant au dihydroxy-2.2' dinaphtyle-1.1' ou β -dinaphtol (IV) qu'on prépare très facilement par action de Cl_2/Fe sur le β -naphthol, il nous a été jusqu'ici difficile de l'isoler car il est lui-même très oxydable par MnO_2/K .



Hydroxyde de sodium comme transmetteur d'oxygène;
par Ed. JUSTIN-MUELLER.

Nous savons depuis longtemps que la cellulose, traitée à l'ébullition dans une solution d'hydroxyde sodique diluée d. 1015, renfermant de l'air atmosphérique, est transformée en oxycellulose. Pour éviter l'attaque de la cellulose, il faut, on bien travailler dans le vide, ou bien ajouter à l'hydroxyde sodique un réducteur, du sulfite de soude par exemple. Cette constatation faite, il se pose la question : Comment intervient l'air atmosphérique ? J'avais déjà émis des hypothèses à ce sujet, mais cela ne suffit pas, il faut une confirmation expérimentale. Après différents essais, je me suis rendu compte que pour obtenir un résultat probant il est indispensable de faire l'épreuve dans le milieu réactionnel même. C'est ainsi que je suis arrivé à ajouter à une solution d'hydroxyde sodique, la valeur de 5 g/litre de ferrocyanure de potassium, en employant pour mes essais un vase conique au fond duquel je faisais arriver de l'air comprimé par un tube de verre effilé en capillaire, pour régulariser la rentrée d'air. Pendant tout le cours de l'opération le liquide est chauffé de façon à maintenir une ébullition modérée. Au bout d'un certain temps, on observe un précipité au fond du vase ; en prélevant à ce moment une épreuve de l'ensemble et en l'acidulant (SO_2H_2), le précipité se dissout et il se forme une belle coloration bleue. En décantant ensuite le liquide surnageant et en lavant le précipité à l'eau distillée, celui-ci se dissout par addition d'acide sans donner de coloration. Mais en y ajoutant quelque peu d'une solution de ferrocyanure la coloration bleue apparaît instantanément. Le précipité formé s'avère par conséquent comme étant de l'hydroxyde ferrique et la coloration bleue comme étant du bleu de Prusse. Il ne me restait plus qu'à contrôler ces réactions au moyen d'un oxydant différent. J'ai refait la même expérience mais, au lieu d'insuffler de l'air, j'ai ajouté à l'ébullition, de temps en temps, de très petites quantités de perborate de sodium. Après un certain temps d'ébullition, j'ai observé le même précipité, puis j'ai fait les mêmes épreuves et j'ai obtenu les mêmes réactions que précédemment. Il est ainsi nettement démontré que la parcelle de ferrocyanure décomposée en milieu d'hydroxyde sodique à une température voisine de l'ébullition, résulte d'une oxydation provoquée d'une part par l'insufflation d'air et, d'autre part, par le perborate de sodium. Les réactions obtenues peuvent se formuler comme suit :



Dans cette réaction l'oxygène de l'air doit se dédoubler et agir comme oxygène actif ou atomique, ainsi que c'est généralement admis lors de la formation d'eau oxygénée ou d'ozone. L'oxygène moléculaire n'est pas en effet en mesure de transformer la cellulose en oxycellulose, ni de transformer le ferrocyanure, en milieu alcalin, partiellement en hydrate ferrique.

Le dédoublement de l'oxygène moléculaire s'effectue vraisemblablement par l'intervention de l'hydroxyde sodique en formant un peroxyde intermédiaire très instable :



HONa rentre dans le cycle pour réagir avec une nouvelle molécule d'oxygène et ainsi de suite. L'hydroxyde sodique, dans ce cas, agit comme accepteur et transmetteur d'oxygène actif.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 72. — Note concernant le mémoire de E. Clar, intitulé « L'heptacène un hydrocarbure ultra vert »; par M. Ch. MARSCHALK (12.4.43).

Dans un travail récent, E. CLAR (*Ber. Chem. Ges.*, 1942, 75), 1330) décrit une voie nouvelle qui permet d'accéder aux hydrocarbures de la série heptacénique et à l'heptacène lui-même.

Parmi ces hydrocarbures, des dihydrures bleus et orangé-brun I et II sont considérés par CLAR comme identiques à ceux que nous avons décrits antérieurement (*Bull.* 5^e éd., 1941, 8, 354, 363; 1942, 9, 402).

Par contre, Clar mentionne une transformation du dihydroheptacène II en un isomère III, très faiblement coloré en jaune ocre par simple cristallisation du pseudocumène; isomérisation que nous n'avons pas observée avec notre produit.

Ce fait, puis la différence entre les réactions sulfuriques des dihydroheptacènes indiquées par Clar et celles que nous avons observées nous-mêmes, nous ont amené à comparer notre dihydroheptacène orangé aux hydrocarbures préparés par la méthode de Clar.

Nous avons trouvé que ni la cristallisation répétée du pseudocumène, ni celle du trichlorobenzène, ne modifient notre hydrocarbure brun-orangé; il conserve sa couleur et son spectre caractéristique. Des traitements durant 12 et 24 heures de ses solutions dans les mêmes solvants à 170° et 210° en tube scellé sous azote demeurent sans effet.

Nous avons contrôlé cette stabilité de notre produit, d'une part avec des substances préparées à partir de notre hydrure blanc IV au F. 354° (hexahydroheptacène suivant Clar) par déshydrogénation sur cuivre, d'autre part, avec le produit obtenu par isomérisation thermique de notre dihydrure bleu-violet I.

Les deux sont très peu solubles dans le pseudocumène bouillant. Le benzène les dissout à peine à chaud, le spectre de ces solutions est trop faible pour être mesuré. L'o-dichloro-benzène, le trichlorobenzène et le nitrobenzène bouillants sont de meilleurs solvants. Le spectre d'absorption de la solution o-dichlorobenzénique montre les maxima suivants : 3840, 4220, de 4500 à 4510, de 4800 à 4810 Å.

Les solutions sulfuriques de notre dihydrure orangé avant et après traitement par les solvants, sont jaune-verdâtre à froid, virant au vert à 100°. Clar indique pour ses dihydroheptacènes une coloration violette virant au brun.

L'hydroheptacène III (isomère 7-16 contenant du tétrahydrure) que nous avons préparé en nous basant sur les indications de Clar, cristallisé du pseudocumène ou de l'apyridine industrielle anhydre, est très peu coloré en jaune ocre, et ne ressemble à aucun de nos hydrocarbures. Il est plus soluble dans les solvants organiques et la formation d'un hydrocarbure vert par déshydrogénation est facile à observer qualitativement, lorsqu'on le traite comme l'indique Clar en suspension benzénique avec le chloranile à reflux.

Après 10 minutes d'ébullition, déjà la couleur de la suspension commence à virer au gris, pour noircir assez rapidement par la suite.

Notre dihydroheptacène orangé par contre, quels que soient les traitements par les solvants qu'il ait préalablement subis, ne change pas d'aspect par l'application de cette méthode de déshydrogénation, même lorsqu'on prolonge l'ébullition pendant 2 heures.

La sublimation de III sur poudre de cuivre vers 310°-320° et sous le vide d'une trompe à mercure, donne de l'heptacène vert, alors que notre hydrocarbure IV se transforme en orangé II (à température plus élevée surtout); ce dernier n'est pas déshydrogéné du tout et ne sublime guère à cette température.

Nous avons trouvé qu'une solution nitrobenzénique de III; chauffée à l'ébullition en absence d'air pendant quelques minutes, prend une teinte olive et montre le spectre de l'heptacène. En maintenant la température un peu au dessous de l'ébullition il se forme peu à peu un anneau de petits cristaux noirs d'heptacène sur la paroi du tube.

Notre méthode de déshydrogénation par le charbon palladié en solution trichlorobenzénique (*Bull.*, 1939, 6, 1120) appliquée à l'hydrure III de Clar, permet très rapidement d'obtenir des solutions vertes, montrant le spectre de l'heptacène.

Rien de semblable ne se produit dans les mêmes conditions avec notre isomère orangé-brun, le spectre de sa solution ne se modifie pas.

Ces essais suffisent pour démontrer que les déshydrogénations en heptacène réalisées par Clar, ont été effectuées sur des produits nettement différents des nôtres, et que dans les mêmes conditions notre isomère brun orangé II ne se laisse ni transformer en III, ni deshydrogèner en heptacène.

Nos essais nous obligent de conclure que le mémoire de Clar contient deux thèses inconciliables :

L'une, concerne l'identité de l'hydrocarbure brun orangé II de cet auteur, avec notre dihydroheptacène 6-17,

L'autre, l'isomérisation de la même substance II en dihydroheptacène-7.16 (III) et la deshydrogénation de II en heptacène vert.

Certains faits que nous avons observés nous incitent à admettre que c'est la première des deux thèses qui est à retenir.

Nous avons en effet pu isoler du mélange sublimé d'hydrocarbures préparés suivant Clar, une petite fraction d'une substance brun orangé particulièrement peu soluble dans l'apyridine industrielle anhydre.

Après recristallisation de l'o-dichlorobenzène, elle a toutes les caractéristiques de notre dihydroheptacène 6.17 (II). Sa solution sulfurique jaune verdâtre à froid vire au vert à chaud, alors que celle de la fraction principale peu colorée est brune.

Contrairement à cette deuxième fraction, elle ne donne pas la solution verte de l'heptacène, par l'action du charbon palladié sur sa solution dichlorobenzénique. Après 1/2 heure d'ébullition en atmosphère de CO_2 , son spectre reste inchangé et toujours identique à celui de notre isomère II, il ne contient aucune des bandes typiques de l'heptacène.

L'anhydride maléique décolore rapidement sa solution comme celle de II.

Tout comme notre dihydroheptacène 6.17 (II), cette substance ne subit donc ni isomérisation, ni deshydrogénation dans les conditions mentionnées. C'est donc à la présence d'une petite quantité d'hydroheptacène 6.17 que nous attribuons le spectre visible de l'hydrocarbure brut examiné.

Ce spectre disparaît à la recristallisation par suite d'une élimination et non d'une isomérisation de la substance absorbante.

L'hydrure III, générateur de l'hydrocarbure vert, doit donc préexister dans le mélange initial.

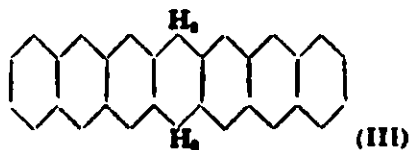
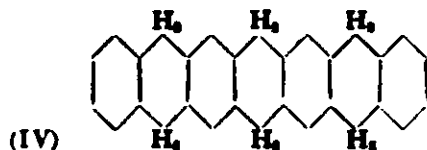
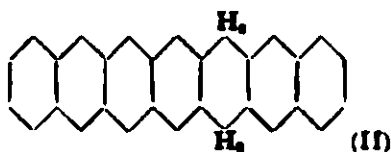
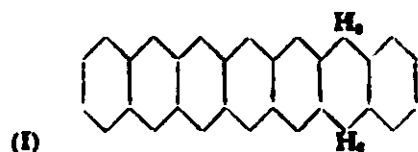
D'après nos essais, le produit de décomposition de l'hydrocarbure vert obtenu par sa resublimation à 400° , contient également une fraction qui semble être identique à notre dihydroheptacène-6.17 (II).

Nous reconnaissons toutefois qu'il est possible que les mélanges d'hydrocarbures bruts examinés par Clar aient eu une composition différente de ceux que nous avons préparés nous-mêmes par ce procédé. Nos rendements à la sublimation sont en effet mauvais, la formation de sous-produits y prédomine; Clar n'indique pas de rendements.

Toujours est-il que si les produits de Clar contenaient une substance brun-orangé isomérisable en III par cristallisation, et deshydrogénable en hydrocarbure vert, elle était nécessairement différente de celle que nous avons isolée et identifiée avec notre dihydroheptacène 6.17.

Malgré la lacune d'un lien expérimental entre nos hydrures et l'hydrocarbure fondamental, nous maintenons jusqu'à preuve du contraire les constitutions que nous leur avons attribuées.

Nous exprimons nos vifs remerciements à M. le professeur G. Dupont, qui a bien voulu nous céder un échantillon de pseudocumène, ainsi qu'à M. Mougeot qui s'est chargé de l'examen spectrographique de nos produits.



N° 73. — Sur la peroxydation de l'oxyde d'éthyle; par M. Rodolphe VIAILLARD (17.3.43).

La peroxydation de l'oxyde d'éthyle est un fait bien admis. Depuis Berthelot, différentes tentatives ont été faites pour préciser la nature des peroxydes d'éther et leur genèse. Certains résultats conduisent à proposer une interprétation basée sur la formation transitoire d'un dihydroperoxydiéthylperoxyde ozonide, d'un dihydroperoxydiéthylperoxyde, ou, dans des conditions particulières, de radicaux apparentés.

Il est bien connu que l'éther éthylique est susceptible de donner naissance à des dérivés perox génés, soit, par l'autoxydation à l'air, soit au cours de

réactions d'oxydation plus intenses. Ces dérivés sont doués de propriétés explosives.

L'étude des peroxydes d'éther a été abordée à plusieurs reprises tout d'abord par Berthelot (3), qui, reprenant des observations antérieures de Schönbeim (1) et de von Babo (2) soumit de l'éther pur à l'action d'un courant d'air ozonisé. Au produit obtenu après élimination de l'excès d'éther, Berthelot crut pouvoir attribuer la structure d'un sesquioxyde de formule :



Il n'apparaît pas que cette formule ait été justifiée, ni par les propriétés antérieurement connues du peroxyde d'éther, ni par celles des peroxydes en général, ni par des considérations relatives aux facteurs conditionnant la peroxydation.

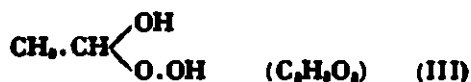
Depuis lors, Clover (6,7) a pu montrer que la simple autoxydation de l'éther, au contact de l'air, s'accompagne de la fixation d'au moins une molécule d'oxygène par molécule d'éther, la formule correspondante contenant par conséquent déjà deux fois plus d'oxygène que ne le voudrait la formule de Berthelot.

King (8) et Milas (9) ont même séparé des composés pour lesquels la quantité d'oxygène fixé est de 4 atomes pour une molécule d'éther.

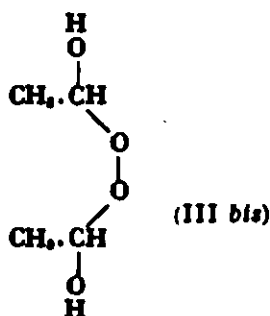
Il est bien connu d'autre part, que les éthylperoxydes préparés par synthèse, tels que le dioxydiéthyle :



et l'hydroxyéthylhydroperoxyde :

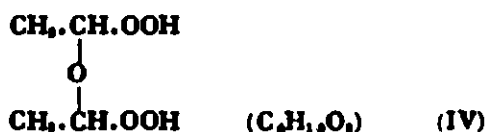


sont des composés dénués des propriétés explosives qui caractérisent précisément les peroxydes d'éther. King et Milas furent cependant conduits à voir dans l'hydroxyéthylhydroperoxyde le produit de l'autoxydation de l'éther. Bien que cette conception ne soit pas à exclure *a priori*, il importe de remarquer que la formation de l'hydroxyperoxyde d'éthyle est difficile à interpréter en dehors de la préexistence d'acétaldéhyde et d'eau oxygénée. Il en est de même de celle du dihydroxyéthylperoxyde :



Aussi semble-t-il préférable d'admettre que, si elle est possible, la présence de ces composés résulte de transformations secondaires.

Rieche et Meister (10.11.12) enfin, ont montré que même des composés tels que le dihydroperoxydiéthoxyde



et l'hydroperoxydiéthoxyde



ne détonent que faiblement. Il serait donc assez paradoxal qu'un corps correspondant à la formule proposée par Berthelot jouisse de propriétés explosives que ne possèdent pas des corps pourtant plus oxygénés. Des réserves analogues peuvent être faites au sujet des composés hypothétiques :



Il n'est guère, comme peroxydes doués d'un pouvoir détonant comparable à celui du peroxyde d'éther, que les alcoylidènes peroxydes et les ozonides. Si la présence supposée d'éthylidène peroxyde permet, par analogie, d'expliquer cette particularité caractéristique, elle ne permet pas, par contre, de donner une interprétation directe des données analytiques.

Le peroxyde d'éther de Berthelot comme celui d'ailleurs qui se concentre dans les résidus d'évaporation de l'éther autoxydé (l'éther éthylique, s'il a été préalablement oxydé en phase liquide, se sépare, à la distillation, d'une substance qui explose brutalement à 170° environ), est un corps violemment explosif, excessivement brisant, sensible à la chaleur, au choc et au frottement, et instable en particulier à la pression atmosphérique. Aussi l'étude de sa structure n'a pu être abordée directement qu'au prix de grandes difficultés expérimentales, sans d'ailleurs qu'il ait été possible d'en tirer autre chose que quelques conclusions partielles, difficiles à interpréter.

Parmi les tentatives faites pour éclaircir les problèmes que pose la formation du peroxyde d'éther figurent celles de Harries (4,5), dont les résultats analytiques sont restés jusqu'ici inutilisés. Les expériences effectuées par cet auteur fournissent pourtant des indications qui, interprétées à la faveur d'observations nouvelles, se révèlent comme particulièrement intéressantes.

Les renseignements d'ordre analytique sont fournis par l'expérience suivante : de l'éther anhydre et fortement refroidi est soumis à l'action d'ozone. Après réaction, l'excès d'éther est évaporé dans le vide, et le résidu est distillé sous 20 mm de pression. Différentes fractions soumises à l'analyse présentent les caractères suivants :

TABLEAU I.

Eb., : 40° 4 50° C.

Composition centésimale des différentes fractions.

	1 ^{re} fraction	2 ^e fraction	3 ^e fraction	4 ^e fraction
Carbone	26,65	24,95	18,68	15,28
Hydrogène	6,48	6,61	7,08	7,00
Oxygène par différence.....	67,87	68,44	74,29	77,72

Ces résultats montrent essentiellement que la quantité d'oxygène contenue dans le « peroxyde » est, de beaucoup, supérieure à ce que laisseraient attendre, non seulement la formule de Berthelot, mais encore les formules (II) à (VII).

TABLEAU II.

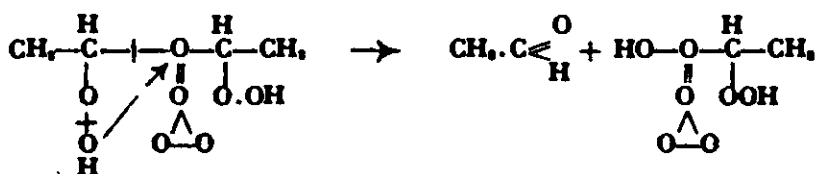
	I	II	III	V
Carbone	58,54	58,1	39,8	45,8
Hydrogène	12,19	11,1	8,2	9,4
Oxygène	29,27	35,8	52,5	45,8

Ils mettent d'autre part en évidence l'hétérogénéité de la substance puisque les dernières fractions sont nettement moins riches en carbone que les premières, alors qu'elles contiennent davantage d'hydrogène et surtout d'oxygène.

En fait, il est non seulement possible, mais encore probable, qu'il existe plusieurs peroxydes d'éther, correspondant à des degrés d'oxydation variés, et résultant de transformations secondaires. Il est raisonnable d'admettre que le premier effet de l'action de l'ozone sur l'éther consiste en la fixation pure et simple d'oxygène sur l'oxyde d'éthyle. Il est donc tout indiqué de ramener les résultats précédents à la quantité de matière correspondante à 4 C = 48 g de carbone. Les résultats se traduisent alors par les nombres suivants :

TABLEAU III.

	1 ^{re} fraction		2 ^e fraction		3 ^e fraction		4 ^e fraction	
	poids	atomes	poids	atomes	poids	atomes	poids	atomes
C.....	48	4	48	4	48	4	48	4
H.....	12,18	12,18	12,76	12,76	18,2	18,2	22	22
O.....	126,5	8	182	8,25	191	12	244	15,2



Par porte d'ozone (ou d'oxygène dans l'hypothèse du composé IX) cette nouvelle molécule donnerait $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8$, qui correspond au premier composé mis en évidence par l'analyse élémentaire ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8$ ou $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_8$).

Le passage à des termes encore plus riches en hydrogène s'interprète par un processus au cours duquel de l'acétaldéhyde prend naissance, processus accompagné soit d'un réarrangement moléculaire entre deux molécules de peroxydes, soit de l'action secondaire de molécules d'eau ou d'eau oxygénée formées au cours de réactions d'éthérifications. Les peroxydes séparés par voie physique contenant moins d'oxygène que n'en exige ce schéma, il faut admettre là encore que de l'oxygène ou de l'ozone sont mis en liberté. Il n'est pas exclu d'ailleurs qu'oxygène ou ozone ne soient libérés qu'au moment de la séparation des constituants du mélange de peroxydes; hypothèse d'autant plus plausible que certains réactifs, comme la lessive concentrée de potasse, provoquent un dégagement d'ozone et, vraisemblablement par suite de réactions secondaires, d'oxygène, et la formation d'eau oxygénée.

Le mécanisme le plus probable est sans aucun doute celui qui tient compte simultanément de toutes ces possibilités. C'est certainement par condensations et dislocations successives que prennent naissance les peroxydes constituant le résidu de distillation. A titre d'exemple, 2 molécules telles que $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ (ou $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4$) peuvent, avec $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$, former $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8$, dont la condensation peut donner $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{12}$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ peut aussi bien se condenser avec $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$ pour donner $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_{11}$, tous ces produits étant susceptibles de réagir de façon analogue.

On conçoit qu'un tel processus permet entre autre la formation de molécules très instables, pouvant contenir de l'oxygène en quantité suffisante pour assurer une combustion complète, et dont la dislocation peut devenir violemment explosive.

Il n'est pas sans intérêt de souligner que ces conclusions rejoignent en partie celles de Rieche et Meister et celles de Clover, concernant le peroxyde d'autoxydation. La différence essentielle réside dans l'intervention, dans le cas du peroxyde de Berthelot, d'une molécule d'ozone; mais dans l'un et l'autre cas, l'interprétation des propriétés du peroxyde est en grande partie basée sur l'existence de fonctions $-\text{O}-\text{OH}$ au voisinage d'atomes d'oxygène tétracoordinés. Il y a lieu de noter, en outre, qu'il ne paraît pas nécessaire pour expliquer l'apparition des groupes peroxydés $-\text{CH}-\text{O}-\text{OH}$, d'avoir recours à l'hypothèse d'intermédiaires vinyliques,



les observations placées à la base de ce travail plaidant en faveur soit de la fixation directe d'oxygène sur la molécule d'oxyde d'éthyle, soit, sous l'effet de la décharge électrique, de la formation directe de radicaux peroxydés. Rieche et Meister d'ailleurs considèrent déjà que le mécanisme vinylique n'est pas des plus probables.

. . .

En résumé, il semble bien que l'hypothèse d'un dihydroperoxydiéthoxyde ozonide telle qu'elle est suggérée à la suite de recherches d'ordre physico-chimique, s'accorde convenablement avec l'ensemble des faits chimiques relatifs à la peroxydation de l'éther par l'ozone.

- (1) SCHÖNEIM, *J. prakt. Chem.*, 1855, 66, 282. — (2) VON BAEYER, *A. Chem. u. Pharmacie*, 1868, suppl. 2, 265. — (3) M. BERTHELOT, *C. R. Acad. Sc.*, 1881, 92, 895. — (4) C. HARRIS, *Ann. Chem.*, 1906, 343, 818. — (5) C. HARRIS, *Ann. Chem.*, 1906, 343, 875. — (6) A. M. CLOVER, *J. am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 1107. — (7) A. M. CLOVER, *J. am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 419. — (8) H. KINO, *J. Chem. Soc.*, 1929, 58, 221. — (9) N. A. MILAS, *J. am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 221. — (10) A. RIECHE et R. MEISTER, *Angew. Chem.*, 1931, 44, 896. — 11. A. RISCHE et R. MEISTER, *Ber. dtsch. Ges.*, 1931, 64, 2385. — (12) A. RIECHE et R. MEISTER, *Angew. Chem.*, 1936, 49, 101. — (13) R. VIALARD, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, 867, 1405. — (14) R. VIALARD, *J. Chim. phys.*, 1943, 40, 101.

Laboratoire de Chimie Minérale
Institut de Chimie de Paris.

N° 74. — Étude de la structure et des modes de vibration de carbonates, bicarbonates et thiocarbonates métalliques, au moyen de leurs spectres d'absorption infrarouges; par M^{me} Raymonde DUVAL, MM. Clément DUVAL et Jean LECOMTE (31.1.42).

Par la méthode des poudres, ont été obtenus les spectres d'absorption infrarouges de 12 carbonates neutres, 7 carbonates doubles, 5 bicarbonates et 5 thiocarbonates. La discussion des résultats expérimentaux permet l'attribution de modes de vibration déterminés à toutes les fréquences observées, et le choix entre les différents modèles moléculaires possibles.

Les études, qui ont été poursuivies depuis environ deux ans au Laboratoire des Recherches physiques sur plusieurs centaines de sels métalliques d'acides organiques ou minéraux ont montré, d'une façon certaine, la généralité de la méthode des poudres pour obtenir les spectres d'absorption infrarouges (1). Nous nous proposons de l'appliquer, dans ce travail, aux carbonates, simples et complexes, bicarbonates et thiocarbonates métalliques, en utilisant les dispositifs expérimentaux précédemment décrits, qui permettent l'étude entre les fréquences de 550 et 1.700 cm^{-1} environ (18 à 5,8 μ).

Les spectres de réflexion des carbonates métalliques, sous forme de cristaux, sont bien connus depuis longtemps et faciles à obtenir dans notre région spectrale, en raison des grands pouvoirs réflecteurs — ils atteignent parfois 90 0/0 — que possèdent ces substances pour des longueurs d'onde privilégiées (6,5, 11,5 et 14 μ environ) (2). En dehors de ces régions, le pouvoir réflecteur reste faible, ce qui permet l'utilisation de certains carbonates métalliques (calcite, aragonite, etc...) pour l'obtention des « rayons restants ». Les études par transmission apparaissent beaucoup moins nombreuses. Elles nécessitent, en effet, le recours à des lamelles de substances, dont l'épaisseur doit parfois descendre au-dessous de 0,01 mm, et dont la confection est ainsi très peu aisée. Les références que nous donnons comprennent aussi le proche infrarouge (3).

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur les bicarbonates, ni sur les thiocarbonates, ni sur les carbonates neutres (simples ou doubles) à l'état de poudres. C'est seulement par cette méthode qu'il a été possible d'étendre le champ des recherches, car, pour la plupart de nos substances, il aurait été inutile de chercher à obtenir des cristaux propres à tailler des lamelles.

1. — Carbonates.

a) *Carbonates simples* (Tableau des résultats, fig. 1). — Ils ont été préparés par double décomposition à partir du carbonate de sodium anhydre, pur, sec. Celui-ci ne perd pas de poids, lorsqu'on le calcine au rouge. Il est entièrement soluble dans l'eau. Sa solution ne montre ni hydroxyde libre, ni chlorure, ni phosphate, ni silice, ni alumine.

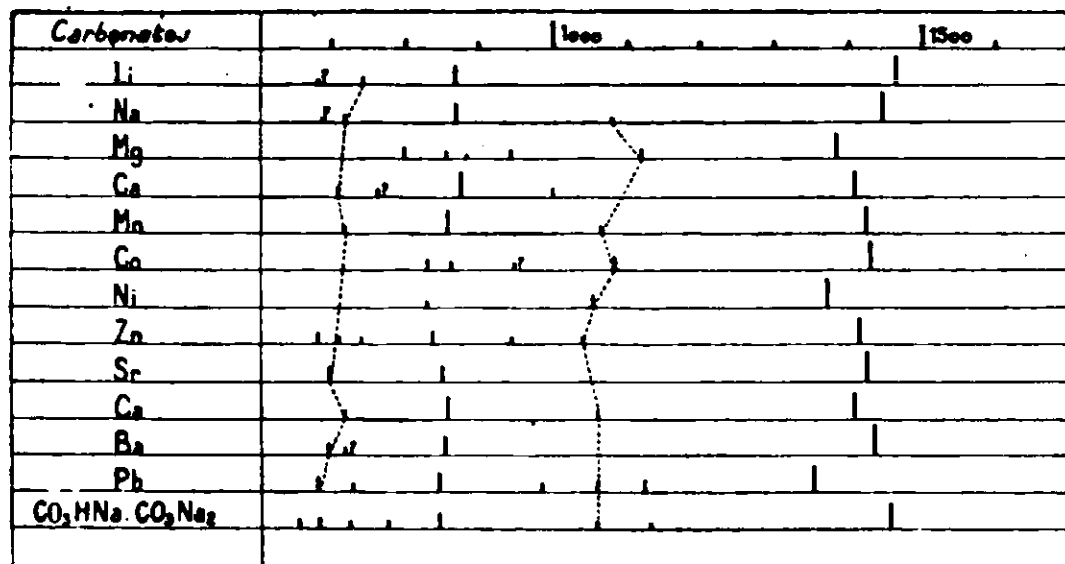


FIG. 1. — Positions et intensités des bandes d'absorption de carbonates.

Les carbonates de zinc et de plomb n'ont pu être obtenus complètement libres de produits basiques. Les traces de ces impuretés s'accusent d'ailleurs sur les

spectrogrammes. Le carbonate de magnésium a été préparé exempt de bicarbonate et de carbonate basique. Au bout de quelques mois, le spectre obtenu avec ce produit ayant été manipulé, s'est trouvé enrichi de quelques bandes, que nous avons identifiées aisément en comparant le spectre du carbonate basique officinal $3\text{CO}_3\text{Mg} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les sels d'ammonium et de potassium, trop déliquescents, ont dû être abandonnés.

Comme nos prédécesseurs l'avaient trouvé sur les cristaux, il existe de très fortes bandes d'absorption vers 710 , 850 et 1.420 cm^{-1} . Nous avons également décelé, pour un certain nombre de carbonates neutres, un faible maximum d'absorption vers 1.060 cm^{-1} : son existence est cependant certaine et ne peut être attribuée à la présence d'impuretés. Nous avons également obtenu les spectres d'absorption d'un certain nombre de carbonates cristallisés (calcite, céruaite, sidérose, strontianite, withérite) que nous avons finement broyés: on obtient très sensiblement les mêmes résultats qu'avec les produits synthétiques.

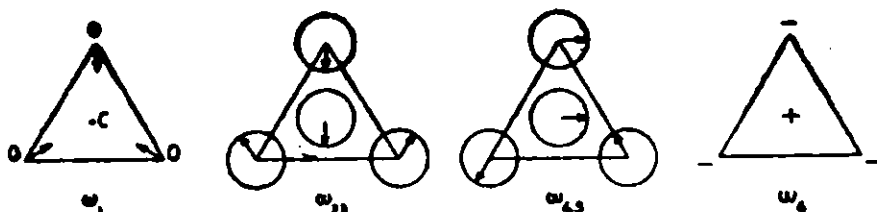


FIG. 2. — Modes de vibration du modèle plan CO_3 .

Grâce à des travaux antérieurs d'auteurs, qui sont trop nombreux pour pouvoir les citer, les vibrations de l'ion CO_3 sont bien connues et leur attribution à des fréquences déterminées n'est plus mise en doute actuellement. On admet généralement, en accord avec les déterminations des rayons X, que l'ion CO_3 possède une structure plane avec une symétrie D_{3h} . Avec les quatre masses vibrantes, on prévoit ainsi six vibrations fondamentales: deux simples (ω_1 et ω_4) et deux doubles dégénérées (ω_2 et ω_3), ce qui fait, en tout, quatre vibrations distinctes. Les deux dernières sont actives à la fois dans la dispersion et dans l'absorption, alors que, pour les vibrations simples, ω_1 est inactif dans l'absorption et ω_4 dans la diffusion. En tenant compte des degrés de dépolarisation des raies Raman, qui ont été déterminés par de nombreux auteurs, nous pouvons confirmer les attributions suivantes:

Modes de vibration.....	ω_2	ω_3	ω_1	ω_4	
Fréquences moyennes.....	710	850	1060	1420	cm^{-1}

Il reste à expliquer pourquoi nous trouvons parfois une suite de bandes faibles dans la région de 1.060 cm^{-1} , correspondant à une raie Raman très forte et polarisée, alors que la vibration devrait être inactive, d'après les schémas que nous venons de donner. Ainsi que plusieurs auteurs l'ont fait remarquer, et, en dernier lieu, M. J. Cabannes (4), la théorie qui consiste à considérer les vibrations des ions isolés, n'est valable, en toute rigueur, que s'ils sont libres, par exemple en solution. Dans le cas où l'on étudie des cristaux ou des poudres (les grains renfermant toujours un grand nombre de molécules), on doit tenir compte des interactions entre les différentes molécules, c'est-à-dire, en d'autres termes, de la structure cristalline, qui introduit de nouveaux modes de vibration. Certains d'entre eux, qualifiés de « vibrations externes » du réseau cristallin, se placent vers de faibles fréquences et ils ont été effectivement mesurés, pour les carbonates, sous forme de raies Raman

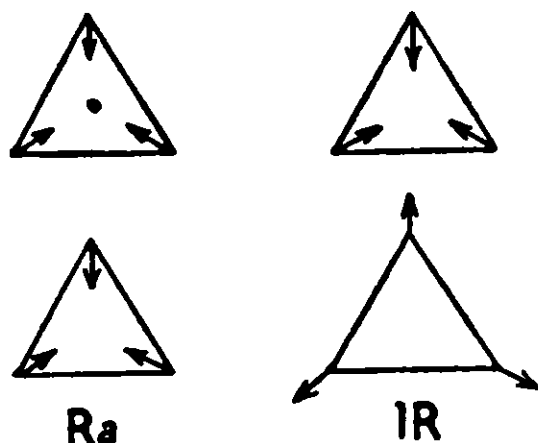


FIG. 3 (I). — Couplage des vibrations de 2 groupements CO_3 (pulsation).

et de bandes infrarouges (d'absorption ou de réflexion) (5), ces dernières se plaçant dans la région au delà de $20\ \mu$. Mais, en outre, des vibrations inactives peuvent donner naissance, par couplage, entre les vibrations de plusieurs molécules de la maille cristalline, soit à des bandes d'absorption, soit à des raies Raman. Considérons, en effet, par exemple, une maille élémentaire de la calcite, qui comprend deux groupements CO_3 . Dans la pulsation (ω_1), ils peuvent vibrer en phase ou en opposition de phase (fig. 3) : dans le premier cas, on trouvera une raie Raman, et,

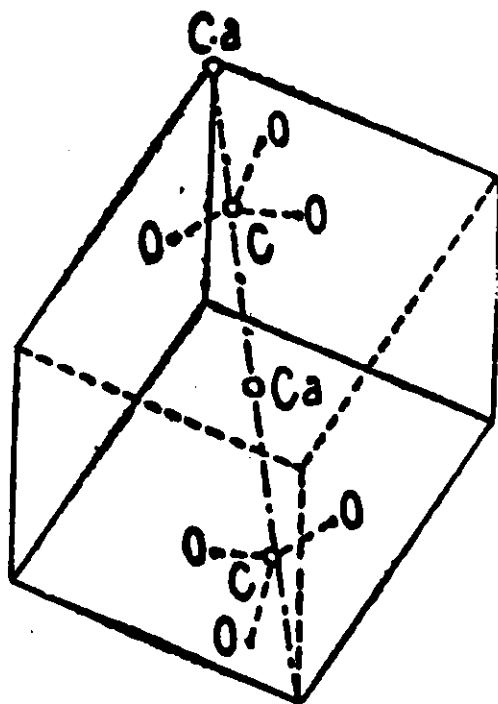


FIG. 8 (II). — Structure de la calcite.

dans le deuxième, une bande infrarouge, dont les fréquences doivent être très voisines. C'est cette interprétation qui rend compte, à notre avis, de l'apparition des bandes faibles vers $1.060\ \text{cm}^{-1}$; leur peu d'intensité indique que le couplage entre les vibrations des deux ions CO_3 reste relativement faible.

b) *Carbonates basiques*. — Dans les spectres de plusieurs carbonates, en particulier pour le zinc, le magnésium et le plomb, nous avons mesuré un nombre de bandes parfois très supérieur à celui de quatre que la théorie attribue à l'ion CO_3 . L'explication est à rechercher dans la formation de carbonates basiques. Nous avons ainsi étudié le carbonate de magnésium, fraîchement préparé, et un échantillon qui avait séjourné pendant plusieurs mois dans un tube à essai. Le premier donnait exactement les quatre bandes prévues, et le deuxième des bandes supplémentaires. Les fréquences de ces dernières correspondent assez bien, dans l'ensemble, avec celles de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que nous avons mesurées dans un autre travail (1).

CO_3Mg	700(f)	796(aF)	851(f)	882(f)	942(f)	1115(m)	1884(TF)	cm^{-1}
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	742(f)	791(aF)	850(f)	878(f)	961(f)	1071(aF)	1882(TF)	

On peut ainsi, avec les spectres d'absorption infrarouges, obtenir une indication sur l'état de transformation d'un carbonate en un carbonate basique.

c) *Carbonates doubles ou complexes*. — Le cobaltcarbonate cobaltique : $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]$ Co a été obtenu par la méthode indiquée par l'un de nous (8), lors de sa découverte. L'uranylcarbonate de potassium $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2] \text{K}_2$ se forme en précipitant une solution chaude d'azotate d'uranyle par le carbonate de potassium, filtrant, lavant et « dissolvant » le précipité dans la quantité juste nécessaire de carbonate de potassium. Le sel de baryum correspondant, qui est insoluble, est fait par double décomposition (11). Le cuprocarbonate de sodium $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nous a été fourni en suivant les indications de Groger (12).

Le carbonate-bicarbonate de sodium ou sesquicarbonat $\text{CO}_3\text{HNa} \cdot \text{CO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu suivant la méthode de Mondésir (13).

Le tableau des résultats (fig. 4) indique un plus grand nombre de bandes que pour les carbonates neutres. Comme plusieurs de ces produits ont été préparés par deux méthodes différentes, nous pensons pouvoir exclure la présence d'impuretés. Nous ne nous occuperons pas des bandes caractéristiques du groupement CO_3 , que nous venons de passer en revue, et nous rechercherons s'il est possible, en étudiant les modes de vibration de différents modèles moléculaires, présentés par les

complexes, de tirer des conclusions sur leur structure. Des études de même nature sur le spectre Raman de complexes ont été données antérieurement par J. P. Mathieu (6).

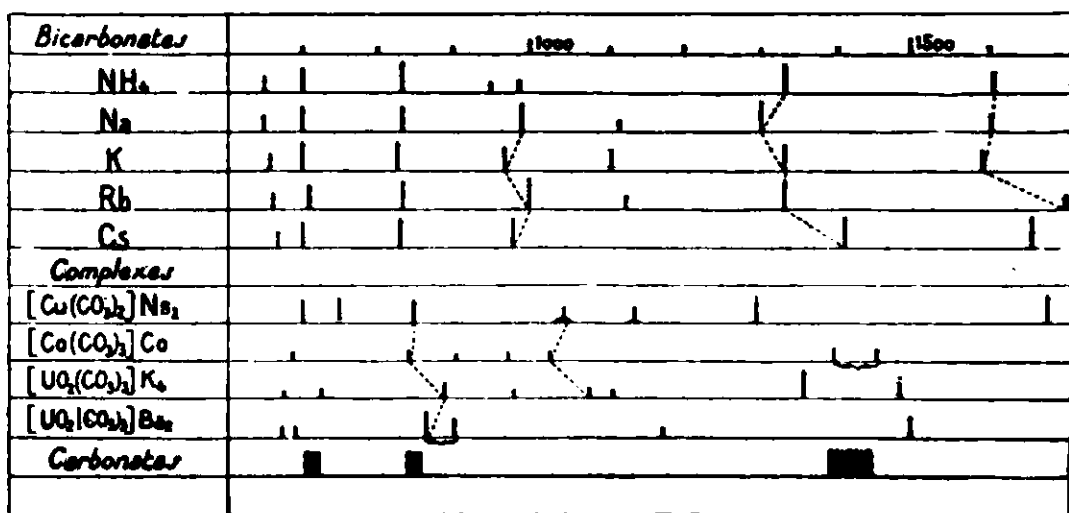
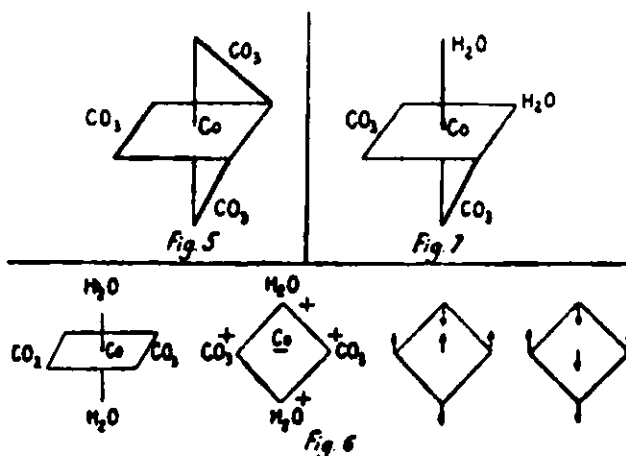


FIG. 4. — Positions et intensités des bandes d'absorption de bicarbonates et des carbonates complexes.

Dans le type $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]\text{Co}$, suivant la représentation classique, les trois groupements CO_3 se placent sur les arêtes de l'octaèdre (fig. 5). En supposant que l'on puisse, en première approximation, les considérer comme ponctuels, et réduits à leur centre de gravité, nous sommes ramenés au problème des vibrations d'un groupement plan triatomique avec, au centre, un atome métallique, c'est-à-dire au cas du schéma de la figure 2. D'après les recherches de J. P. Mathieu (*loc. cit.*) sur différents complexes de ce type, il semble que la vibration ω_1 (inactive dans l'absorption) se place vers $500\text{--}550\text{ cm}^{-1}$. Comme la vibration dégénérée ω_{2g} , correspond à une déformation des angles valentiels, elle doit posséder une fréquence plus basse, donc en dehors de notre domaine (en effet, J. P. Mathieu a décelé des raies Raman dépolarisées vers 400 cm^{-1}). La vibration gauche ω_3 reste probablement faible, à moins d'admettre des mouvements de grande amplitude de l'ion métallique, et elle se trouve à des fréquences également fort basses. La seule vibration, caractéristique du complexe, active dans l'infrarouge, qui puisse tomber dans notre domaine, est du type ω_{4g} , qui doit posséder un ordre de grandeur approximatif de $900\text{ à }1.000\text{ cm}^{-1}$. On trouve, en effet, des bandes dans cette région : 909 et 972 cm^{-1} pour le cobaltcarbonate de cobalt, 976 cm^{-1} pour l'uranyl-carbonate de potassium. L'uranyl-carbonate de baryum, par contre, ne donne pas de maximum dans cette région. Rappelons, en passant, que le groupement UO_2 se manifeste par une forte absorption vers 900 cm^{-1} (1) : nos résultats sont bien en accord avec cette conclusion. Il semble que l'absorption infrarouge seule n'est pas suffisante pour décider si ces composés sont complexes, comme on l'admet généralement. Il existe, en effet, une autre explication des bandes supplémentaires, et aussi du dédoublement des maxima dans les régions de 700 et de 1.420 cm^{-1} , c'est d'admettre qu'une faible partie du carbonate complexe s'est transformée en bicarbonate. On verra, par ce qui suit, que ces carbonates complexes donnent lieu à des bandes assez voisines de celles des bicarbonates.



Avec les cobalto-carbonates de sodium et de potassium, nous avons affaire à un autre type de complexe, qui se résume, en considérant encore les différents groupements comme ponctuels, à étudier les modes de vibration d'un losange au centre duquel se trouve l'atome métallique. Nous donnons, dans la figure 6, l'une des représentations possibles (l'autre, fig. 7, ne posséderait aucun élément de symétrie et devrait par suite donner lieu à de nombreuses bandes du complexe, ce qui n'a pas lieu). Les trois modes de vibration, qui, sur un total de neuf (pas tous distincts) apparaissent comme actifs dans l'absorption, trois des autres donnent des raies Raman, et celles qui restent sont inactives dans l'absorption et dans la diffusion. La vibration gauche de la figure 6 se place probablement vers de basses fréquences, et, pour la même raison que précédemment, les bandes correspondantes doivent rester faibles. Par contre, les deux autres vibrations sont à attendre vers 900 cm^{-1} , et se traduisent par deux bandes à 883 et 926 cm^{-1} pour le cobalto-carbonate de potassium et par la bande à 937 cm^{-1} du cobalto-carbonate de sodium. Ici, il n'y a aucun dédoublement certain des bandes vers 1.360 cm^{-1} (vibration ω_{11} de l'ion CO_3), et la théorie est en parfait accord avec l'expérience.

Le spectre du cupricarbonate de sodium est fort singulier, d'une part par la multiplication des maxima, et, d'autre part, à cause du changement de fréquence de certaines bandes, en particulier de celle de 1.420 cm^{-1} environ des carbonates, qui vient à 1.295 cm^{-1} . Deux interprétations nous paraissent possibles, mais nous ne pouvons pas actuellement choisir entre elles. Comme nous l'avons indiqué pour les carbonates neutres, certaines régions supplémentaires d'absorption peuvent intervenir, si l'on considère l'ensemble de la maille cristalline. Nous ignorons ici combien elle contient de molécules. D'autre part, le dédoublement des vibrations ω_{11} et ω_{12} , qui est très net, et la bande de 1.138 cm^{-1} nous font penser qu'il pourrait y avoir un mélange du produit étudié avec un bicarbonate correspondant. En plus, il n'est pas exclu que des traces d'hydroxyde de cuivre, qui serait décelé par la forte bande de 744 cm^{-1} , soient aussi présentes. Nous pensons que le cupricarbonate de sodium doit être, en réalité, un mélange de plusieurs composés, qui sont décelés par l'absorption infrarouge.

Le carbonate-bicarbonate de sodium n'offre rien de particulier sinon la superposition des spectres des carbonates neutres et des bicarbonates. A noter cependant que la vibration ω_{11} apparaît simple, comme dans les carbonates neutres, alors que la vibration ω_{12} est résolue comme dans les bicarbonates.

Dans l'ensemble, les interprétations des spectres des carbonates doubles ou complexes restent moins satisfaisantes que celles des autres composés. Le caractère complexe ne se laisse pas toujours déceler nettement. Ce résultat peut tenir, entre autres causes, à ce que les carbonates étudiés forment des « complexes imparfaits ».

Bicarbonates.

Nous avons préparé les bicarbonates alcalins (sel de lithium excepté) en envoyant un courant de gaz carbonique dans les solutions concentrées des carbonates neutres. La liqueur obtenue est abandonnée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, dont l'atmosphère est renouvelée de temps en temps en gaz carbonique, afin d'éviter, par action de masses, une dissociation trop rapide [de Forcrand (10)]. Ces composés (Na , NH_4 , K , Rb , Cs), ne sont pas hygroscopiques s'ils sont parfaitement exempts de carbonate neutre.

La figure 4 résume nos résultats. Lorsque l'on passe des carbonates aux bicarbonates, au lieu de quatre masses vibrantes, nous en trouvons cinq : il y a donc à prévoir neuf vibrations fondamentales, six provenant du groupement CO_3 , et trois de la présence de l'atome d'hydrogène. Si l'on compare les positions des principaux maxima des bicarbonates à ceux des carbonates, on trouve, dans l'ensemble, des changements de fréquences assez faibles ; ce qui indique 1° que dans les bicarbonates, nous pouvons, jusqu'à un certain point, faire abstraction de l'atome d'hydrogène et considérer le groupement CO_3 à part ; 2° que, dans les bicarbonates, le groupement CO_3 est également plan — résultat en accord avec les données des rayons X (7). Mais, comme nous trouvons, pour ce groupement, non pas quatre vibrations distinctes, mais six, l'axe ternaire de la molécule a certainement disparu, car, de cette manière, les dégénérescences des deux vibrations ω_{11} et ω_{12} se trouvent levées. Nous avons mesuré, près de 660 et $690\text{--}700$, d'une part, et près de $1.300\text{--}1.410$ et $1.610\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ d'autre part, des bandes fortes qui représentent certainement ces modes de vibration. De leur côté, ω_2 et ω_3 s'identifient avec les maxima prononcés vers $830\text{--}840$ et $960\text{--}995\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière vibration (pulsation) devient également active dans l'absorption par suite de la disparition de l'axe ternaire, mais sa fréquence est plus faible que dans les carbonates neutres, où elle n'apparaissait, comme nous l'avons dit, que difficilement et par couplage.

Il reste à déterminer la position de l'atome d'hydrogène. Celui-ci peut se placer dans le plan CO_3 , ou en dehors de ce plan, probablement sur un axe perpendiculaire

et passant par l'un des atomes d'oxygène, c'est-à-dire en dehors de l'axe ternaire du groupement CO_2 . Dans le cas de la structure plane de l'ion CO_2H , on peut prévoir : une vibration de valence $\nu(\text{OH})$, une vibration de déformation plane $\delta(\text{OH})$, et une vibration gauche $\gamma(\text{OH})$. Elles sont représentées dans la figure 8,

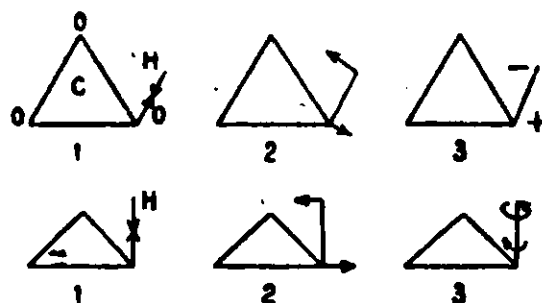


FIG. 8. — Modes de vibration de OH dans les bicarbonates (structure plane ou structure spatiale représenté en perspective).

partie supérieure (1, 2, 3). La partie inférieure se rapporte au cas où l'atome d'hydrogène se trouve en dehors du plan CO_2 . Ce dernier groupement, quoique parfaitement symétrique, apparaît dessiné en perspective, ce qui lui donne une certaine déformation. Si la molécule n'est pas plane, avec les vibrations de valence et de déformation, nous devons prévoir une vibration de torsion autour de l'axe OH. Quelle que soit la structure, la vibration de déformation est à chercher vers 1.350 cm^{-1} , d'après nos déterminations antérieures sur les hydroxydes métalliques : elle tombe donc dans la région de la vibration ω_4 . Particulièrement intéressante est la troisième vibration : dans le premier cas, elle ne doit que peu différer en fréquence de ω_4 , car elle ne s'en distingue que par le fait que l'atome d'hydrogène ne vibre pas en phase avec le groupement CO_2 . Dans ce cas, on ne voit pas très bien comment interpréter la suite de bandes faibles vers 1.110 cm^{-1} . Dans l'hypothèse d'une structure spatiale, la vibration de torsion (3) s'accorderait, au contraire, fort bien avec cet ordre de grandeur. Enfin, en dehors de notre région spectrale, nous avons trouvé une bande large, dont nous n'avons pu mesurer exactement la position, mais qui semble se placer vers 3.300 cm^{-1} , et qui représenterait dès lors une vibration de valence de groupements OII associés. Avec la structure plane, il n'y a aucune raison que les groupements OH de deux molécules voisines soient associés. Dans l'autre structure, au contraire, on peut se représenter les groupements CO_2 en plans parallèles, les uns au-dessus des autres, reliés entre eux par un atome d'hydrogène formant un pont entre deux atomes d'oxygène de deux molécules différentes. Cette structure est d'ailleurs conforme aux déterminations des rayons X (7).

Thiocarbonates.

Les thiocarbonates sont peu stables et signalés comme hygroscopiques. Nous avons obtenu ceux de baryum, strontium, zinc, cadmium et plomb. Celui de potassium, préparé par le procédé de Yeoman (9) n'a pu être obtenu à l'état cristallin, mais sous forme d'une huile jaune, qui a permis de préparer les quatre derniers cités par double décomposition. En particulier, le sel de strontium s'obtient à l'aide d'une solution alcoolique de bromure de strontium et précipitant par l'éther. Celui de baryum résulte d'une préparation directe constituant le premier procédé du mémoire de Yeoman (9).

Les principales régions d'absorption (fig. 9) se placent vers 690, 811-893, 895-968,

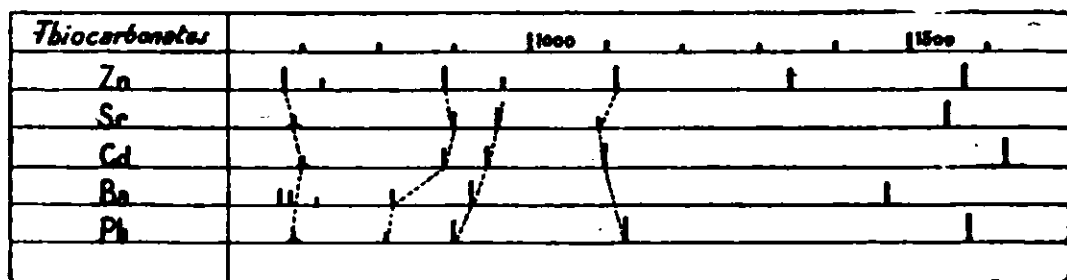


FIG. 9. — Positions et intensités des bandes d'absorption de thiocarbonates.

$1082-1109, 1472-1625\text{ cm}^{-1}$. Si l'on admet, pour ces composés, une formule analogue à celle des carbonates neutres, dans laquelle les atomes d'oxygène soient remplacés

par des atomes de soufre (CS_2), on prévoit les quatre modes de vibration de la figure 2, dont seulement trois sont actifs dans l'absorption. Si l'on suppose l'ion CS_2 pyramidal, les quatre vibrations deviennent actives dans l'absorption et dans la diffusion, mais ce nombre est insuffisant pour expliquer la multiplicité des bandes. Nous supposons donc, par analogie, l'ion CS_2 plan.

Si l'on compare les spectres des thiocarbonates à ceux des bicarbonates, on est frappé de la concordance de certains résultats, ce qui indiquerait la présence de l'ion CS_2H . On retrouve une forte bande, à $946-985\text{ cm}^{-1}$ dans le premier cas, et à $946-968\text{ cm}^{-1}$ dans le deuxième cas. Il semble bien que l'on a affaire à une vibration du type ω_1 , qui ne peut être active dans l'absorption que si l'axe ternaire de la molécule a disparu. Dans le cas des bicarbonates, la dégénérescence des vibrations ω_2 et ω_3 est levée, et les deux bandes que l'on peut prévoir pour chacune d'elles sont nettement séparées, alors qu'elles ne le sont pas dans le cas des thiocarbonates vers 690 d'une part, et entre 1472 et 1625 cm^{-1} , d'autre part.

Avec les bicarbonates, il existe une suite de bandes faibles vers 1110 cm^{-1} , que nous avons attribuée à une vibration de torsion de OH ; avec les composés du soufre, que nous avons étudiés, on retrouve, vers les mêmes fréquences, une bande qui représenterait dès lors une vibration de torsion S-H . Enfin, si les thiocarbonates examinés répondaient uniquement à la formule CS_2Me , on ne pourrait pas expliquer l'apparition d'une très forte bande vers $3,9\text{ }\mu$ (position donnée à titre indicatif), pas plus que, pour l'ion CO_3 , il n'existe de bande d'absorption vers $3\text{ }\mu$. La seule explication, à notre avis, dans le cas des thiocarbonates, est d'admettre l'existence d'une vibration S-H , de valence, analogue à la vibration O-H des bicarbonates. Ainsi qu'il résulte des travaux d'autres auteurs, le passage de OH à SH augmente la longueur d'onde de la bande correspondante. L'étude des spectres d'absorption infrarouges conduit ainsi à déceler, dans nos échantillons de thiocarbonates, la présence de thiocarbonates acides. Nous ne pouvons indiquer, si cette transformation s'est effectuée au moment de la préparation ou au cours de la manipulation pour faire les cuves; mais nous avons remarqué que les bandes attribuables à l'ion CS_2H ne semblaient pas avoir augmenté en intensité dans certains spectres, refaits plusieurs semaines après la préparation du produit, vis-à-vis de ce que l'on mesurait pour un corps fraîchement obtenu. L'intensité de la bande de 1110 cm^{-1} environ est presque nulle pour le sel de baryum, elle se décele difficilement avec le sel de strontium, elle devient plus notable avec le sel de plomb, et assez forte avec les sels de cadmium et de zinc. On peut suivre ainsi approximativement la proportion de thiocarbonate acide, contenu dans le thiocarbonate neutre. Il faut noter cependant que, dans le cas particulier du zinc, l'analyse gravimétrique est toujours conforme à la formule CS_2Zn et, par suite, ne met pas en évidence cette trace de « bithiocarbonate ». Le sulfure de zinc, parfaitement transparent dans notre région spectrale, ainsi que nous nous en sommes spécialement assurés, ne peut être tenu pour responsable de l'apparition de bandes supplémentaires.

Alors que, pour les bicarbonates et les carbonates neutres, le métal exerce une influence généralement incohérente, et, pour la plupart du temps assez faible, sur la position des maxima d'absorption, avec les thiocarbonates, les maxima de 690 , $811-853$ et $896-968\text{ cm}^{-1}$ semblent se déplacer régulièrement vers de plus faibles fréquences quand le poids atomique du métal croît.

En résumé: une étude des spectres d'absorption infrarouges de carbonates, bicarbonates et thiocarbonates métalliques conduit à confirmer la généralité de l'emploi de la méthode des poudres. L'analyse des résultats permet une détermination de la structure moléculaire et, dans le cas de thiocarbonates, la détection et le dosage approximatif de thiocarbonates acides, qui ne semblent pas avoir été encore isolés.

C'est pour nous un agréable devoir de remercier M. le professeur J. Cabannes, Directeur du Laboratoire des Recherches physiques, pour tout l'intérêt qu'il a témoigné à nos travaux et pour l'important matériel qu'il a mis à notre disposition.

Fréquences des bandes d'absorption observées (en cm^{-1})

Carbonates de

Li $677(?)$ $732(?)$ $862(\text{F})$ $1470(\text{TF})$
 Na $681(?)$ $712(?)$ $867(\text{F})$ $937(?)$ $1076(?)$ $1448(\text{TF})$
 Mg (produit fraîchement préparé) $719(?)$ $860(\text{aF})$ $1118(\text{m})$ $1436(\text{TF})$; produit ayant séjourné plusieurs mois dans un tube à essai $700(?)$ $796(\text{F})$ $851(\text{aF})$ $882(?)$ $942(?)$ $1115(\text{m})$ $1384(\text{l.TF})$; (carbonate basique officinal) $792(\text{F})$ $846(\text{aF})$ $881(?)$ $933(?)$ $1111(\text{aF})$ $1894(\text{l.TF})$.
 Ca $701(\text{F})$ $757(?)$ $871(\text{TF})$ $997(?)$ $1412(\text{TF})$.
 Mn $712(\text{F})$ $852(\text{F})$ $1059(\text{m})$ $1422(\text{TF})$.
 Co $826(\text{m})$ $857(?)$ $943(?)$ $1076(\text{aF})$ $1428(\text{TF})$.
 Ni $823(\text{aF})$ $1055(\text{m})$ $1395(\text{TF})$.
 Zn $672(\text{m})$ $701(\text{F})$ $732(\text{aF})$ $832(\text{F})$ $943(\text{aF})$ $1037(\text{aF})$ $1410(\text{TF})$ $1450(\text{TF})$.
 Sr $692(\text{F})$ $845(\text{aF})$ $1422(\text{TF})$.
 Cd $712(\text{F})$ $858(\text{TF})$ $1055(\text{m})$ $1412(\text{TF})$.

Ba 685(aF) 712(f) 774(f) 850(F) 1440(TF).
 Pb 674(F) 724(f) 837(F) 986(f) 1053(aF) 1116(m) 1352(l,TF).
 CO_2HNa , CO_2Na , 649(f) 679(m) 713(f) 769(l,f) 841(F) 1058(f) 1128(f) 1455(TF).
 $[\text{Cu}(\text{CO})_2]$, Na, 664(m) 692(m) 744(F) 843(F) (1042, 1138, 1295, bande large forte) 1677(F).
 $[\text{Co}(\text{CO})_2]$, Co (682(f) 840(f) 909(f) 972(f) 1024 (m) (1394, 1461 bande TF).
 $[\text{UO}_2(\text{CO})_2]$, K, 667(f) 714(m) 882(F) 976(f) 1054(m) 1108(m) 1356(TF) 1586(F).
 $[\text{UO}_2(\text{CO})_2]$, Ba, 664(f) 684(m) 856(F) 897(F) 1170(f) 1492(TF).
 $[\text{Co}(\text{CO})_2]$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{O}$ 662(f) 717(f) 748(f) 844(F) 937(F) 1072(f) (1262, 1345 bande F).
 $[\text{Co}(\text{CO})_2]$, $\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 652(f) 692(F) 793(F) 880(aF) 921(aF) 1026(f, l) 1398(l, F).

Bicarbonates de

NH, 649(aF) 697(l, F) 832(F) 947(m) 985(m) 1335(F) 1612(F).
 Na 650(aF) 690(F) 833(F) 991(F) 1111(f) 1301(F) 1607(F).
 K 660(aF) 694(F) 824(F) 966(F) 1100(m) 1335(F) 1591(F).
 Rb 656(m) 706(F) 831(F) 997(F) 1123(f) 1331(F) 1694(F).
 Cs 664(f) 698(F) 828(F) 979(F) 1412(F) 1652(F).

Thiocarbonates de

Zn 663(F) 721(m) 890(m) 968(f) 1109(F) 1841(f) 1571(F).
 Sr 681(l, m) 889(m) 953(F) 1082(f) 1547(F).
 Cd 692(l, m) 882(F) 939(F) 1098(F) 1625(F).
 Ba (665, 677 f) 711(f) 817(m) 921(F) 1472(F).
 Pb 681(l, f) 811(f) 895(m) 1123(m) 1579(F).

(1) J. LECOMTE et R. FREYMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 601, 612, 622; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *ibid.*, 8, 1941, 718; M^{me} F. DOUVILLÉ, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1941, 218, 697; *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 548; *Comptes rendus*, 1941, 212, 953; *Ann. de Phys.*, 1942, 17, 5; *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 263; M^{me} R. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1941, 218, 998; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1942, 215, 3; *Bull. Soc. Chimique* (sous presse). — (2) Bibliographie jusqu'en 1928, dans *le Spectre infrarouge*, par J. LECOMTE, 1 vol., « Les Presses Universitaires », Paris. — (3) E. MERRIT, *Ann. der Phys.*, 1895, 55, 49; *Phys. Rev.*, 1895, 2, 424; J. KONIGSEBERGER, *Dissert.*, Berlin, 1897 *Ann. der Phys.*, 1897, 61, 687; W. W. COLENTZ, *Bull. of Stand.*, 1908, 5, 159; *Publications Carnegie Inst.* n° 65, Washington (D. C.), 1906; C. SCHAEFER, C. BORMUTH et F. MATOSAI, *Z. f. Phys.*, 1926, 22, 648; F. JAN, F. I. G. RAWLINS, A. M. TAYLOR et E. K. RIDEAL, *Z. f. Phys.*, 1926, 22, 660; F. I. G. RAWLINS et E. K. RIDEAL, *Roy. Soc. Proc. A*, 1927, 118, 140; F. MATOSAI et F. DANE, *Z. f. Phys.*, 1927, 45, 501; MATOSAI (F.), *Z. f. Phys.*, 1928, 48, 616; F. MATOSAI et H. BRIX, *Z. f. Phys.*, 1934, 92, 303. — (4) J. CABANNES, *Revue scientifique*, 1942, 80, 60; J. CABANNES et R. AYNARD, *J. de Phys.*, 1942, 8, 137. — (5) H. RUEBENS et T. LIEBISCH, *Berl. Ber.*, 1919, p. 198; 1921, p. 211. — (6) J. P. MATHIEU, *J. de Phys.*, 1937, 8, 169; *J. de Chim. Phys.*, 1939, 22, 808. — (7) C. ZACCHARIASEN, *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 634; J. DRAE, *Current Science* n° 4, 1986, p. 867. — (8) Cl. DUVAL, *Comptes rendus*, 1930, 191, 615; *Bull. Soc. Chim.*, 1982, 51, 35. — (9) YEOMAN, *J. Chem. Soc. (London)*, 1921, 119, 46. — (10) De FORCRAND, *Comptes rendus*, 1909, 148, 719. — (11) ALOY, *Thèse*, Paris, 1901. — (12) GRÖBER, *Ber.*, 1909, 84, 481. — (13) MONDÉSIR, *Comptes rendus*, 1887, 104, 1506.

(Laboratoire des Recherches physiques
à la Sorbonne.)

N° 75. — Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la structure de carbures éthyléniques (série aliphatique); par MM. Marcel TUOT et Jean LECOMTE (15.3.43).

L'examen des spectres d'absorption infrarouges, entre 6,5 et 15 μ environ, d'une vingtaine de carbures éthyléniques a permis de confirmer les déductions d'études antérieures, en les complétant principalement en ce qui concerne l'influence de la position de la liaison éthylénique sur le spectre, et celle des ramifications suivant la proximité de la double liaison. En classant les dérivés étudiés suivant différents modèles moléculaires, on arrive à mettre en évidence des régularités spectrales, qui se raccordent, sans difficulté, à de précédentes recherches. La méthode infrarouge permet ainsi de déterminer, d'une manière assez simple, les formules des carbures éthyléniques obtenus par déshydratation d'alcools secondaires ou tertiaires et de dire si le produit final, après rectification, correspond bien à celui que la théorie prévoit, ou bien si, au cours du traitement chimique, se sont produites des transpositions moléculaires. La sensibilité de ce diagnostic se montre généralement très élevée et permet de déceler la formation de traces d'isomères, qui auraient passé inaperçues avec des méthodes chimiques. Quelques explications théoriques des résultats expérimentaux ont été données: elles conduisent à envisager dans certains cas la possibilité de plusieurs formes moléculaires pour un même carbure éthylénique.

I. Rappel de résultats antérieurs.

Les carbures éthyléniques de la série aliphatique ont été surtout étudiés dans le proche infrarouge, entre le visible et des longueurs d'onde de l'ordre de 3,5 μ , c'est-à-dire en dehors de notre zone d'étude. Nous nous bornerons à réunir les indications sur les recherches qui ont été poursuivies entre 7 et 15 μ environ. Nous signalerons, en passant, de très nombreux mémoires sur l'éthylène et quelques

mesures sur l'aliène et le butadiène; ces travaux sortent du cadre de cette étude, à cause du terme exceptionnel représenté par l'éthylène, et de la présence de deux doubles liaisons dans les deux autres carbures.

L'amyène, étudié par J. Lecomte (1) représente très certainement un mélange plus ou moins bien défini. Le travail de Williams (2) s'intéresse spécialement à l'isoprène, au styrène et à leur polymérisation, au point de vue de la chimie du caoutchouc. Un important mémoire de Kettering et Sleator (3) comprend, à l'état de vapeur, l'étude des carbures éthyléniques aliphatiques suivants: diisobutylène, hexène-1, heptène-3 et octène-1. Ces auteurs se sont bornés à donner les spectres en vue de l'identification des carbures rencontrés dans les essences, sans en déduire de conclusions générales.

Quelle que soit leur valeur, les recherches précédentes ne se rapportent pas, comme on le voit, directement au problème qui nous occupe. Les seules déterminations systématiques, à notre connaissance, sont celles de J. Lecomte et P. Lambert (4), dans lesquelles ont été étudiées à l'état liquide, quelque douze carbures éthyléniques allant de C_6 à C_{12} , avec des chaînes non ramifiées, et des positions variables de la liaison éthylénique. D'autre part, un certain nombre de spectres ont été obtenus par J. Lecomte et sont restés inédits: hexène-1 et 2, méthyl-2-pentène-2, méthyl-2-pentène-3 et méthyl-3-pentène-2 préparés par M^{lle} van Risseghem, méthyl-2-butène-2, hexène-2, méthyl-2-pentène-1, méthyl-2-pentène-2 (mélange), triméthyl-2.2.3-butène-3, triméthyl-2.2.3-pentène-3, dus à M. le professeur Wibaut. Nous les utiliserons pour compléter les tableaux de nos résultats.

Récemment, Wells et Wilson Jr ont donné le spectre du propylène entre 3 et 25 μ (11).

En somme, cette énumération indique que l'étude des carbures éthyléniques de la série aliphatique reste jusqu'ici peu avancée. Dans l'ensemble, ceux-ci s'étudient sous des épaisseurs de 0,05 mm environ; ils se présentent donc comme des corps plus absorbants que les termes saturés ou acétyléniques correspondants, puisque, pour ces derniers, on recourt généralement à des épaisseurs de 0,1 à 0,2 mm. La méthode infrarouge permet de déceler immédiatement des traces des bromures ou des alcools, avec lesquels les carbures éthyléniques ont été préparés, et aussi de contrôler la pureté des produits de départ (distinction entre les bromures primaires et les bromures secondaires, ainsi qu'entre les alcools primaires et leurs isomères secondaires ou tertiaires).

L'introduction d'une double liaison dans la molécule modifie l'allure générale du spectre infrarouge d'une telle manière que l'on peut aisément déceler, dans un carbure saturé aliphatique, l'existence de traces du carbure éthylénique, qui a pu servir à le préparer.

Bandes caractéristiques de la double liaison. — Depuis longtemps, on a trouvé qu'une double liaison entre deux atomes de carbone fait apparaître une vibration de fréquence voisine de 1650 cm^{-1} . Elle se traduit par une raie Raman extrêmement forte, à laquelle correspond, le plus souvent, seulement une bande infrarouge faible. Celle-ci arrive à disparaître complètement dans des composés symétriques ou sensiblement symétriques par rapport à la liaison $C = C$ (1).

Le problème le plus important, qui se pose, est de savoir quelle position la double liaison occupe dans la chaîne carbonée. Suivant J. Lecomte et P. Lambert (5), *s'il s'agit de carbures aliphatiques non ramifiés, il existe deux bandes très fortes vers $910\text{-}920$ et $980\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, si la liaison éthylénique se trouve en bout de chaîne, et vers $910\text{-}920$ et $950\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ dans le cas contraire.* Ces très forts maxima ne sont pas des bandes propres à la double liaison, mais ils doivent être considérés comme *provoqués par la présence de la double liaison*. Ils semblent ne pas se modifier en position, ni en intensité, avec l'accroissement du nombre des atomes de carbone de la molécule en passant de l'hexène-1 à l'hexadécène-1 par exemple. Une excellente confirmation est donnée par les spectres d'une trentaine d'alcools, de bromures, de nitriles appartenant tous à la série aliphatique et possédant une double liaison en bout de chaîne ou non (6).

Le précédent critérium permet donc, pour des composés éthyléniques non ramifiés, de déterminer si la double liaison se trouve ou non en position 1-2. Pour les carbures à chaîne droite, on peut reconnaître la position de la double liaison à l'intérieur de la chaîne. On utilise à cet effet une bande située entre 720 et 780 cm^{-1} qui, comme pour les carbures ou les alcools saturés aliphatiques, est en relation avec la longueur de la chaîne carbonée sans ramifications, qui existe dans la molécule. Transposant le résultat précédemment acquis, la double liaison, comme la fonction alcool, correspondant à une coupure de la chaîne sans ramifications,

(1) Il s'agit ici de la double liaison dans des composés non cycliques. La fréquence caractéristique de $C = C$ peut se modifier dans le cyclopentène, cyclohexène... et leurs dérivés. Quant à savoir si, dans les composés aromatiques, il existe réellement des doubles liaisons analogues à celles des carbures acyliques, c'est une question qui ne semble pas bien tranchée au moins par l'étude spectrale, et qui, dans tous les cas, dépasse le but de ce travail.

nous dirons que, plus cette bande est située à de faibles fréquences (et plus aussi elle est intense généralement) plus la chaîne sans ramification est longue. On a montré, de cette manière (4), que l'heptène-2 se distingue de l'heptène-3 par exemple.

II. Résultats expérimentaux.

Pour tout ce qui concerne la technique expérimentale, on se reportera aux publications de l'un de nous (4, 8, 12). Rappelons seulement que les spectres s'obtiennent avec des appareils enregistreurs, en une vingtaine de minutes, et qu'une très faible quantité de substance suffit pour faire apparaître la totalité des bandes d'absorption. Dans les résultats qui suivent les positions des bandes entre 6,5 et 8 μ (1530 et 1230 cm^{-1} environ) sont données seulement à titre indicatif, en raison de la faible dispersion du spectromètre dans cette région.

Ce travail comprend vingt-deux hydrocarbures, dont douze dérivés d'alcools secondaires et dix d'alcools tertiaires plus ou moins ramifiés. Pour la préparation et les constantes de ces carbures, on se reportera aux publications de l'un de nous (9, 10). Aucun de ces spectres infrarouges n'avait, à notre connaissance encore été obtenu.

a) *Position des bandes.* — Nous donnons les positions des bandes en fréquences pour permettre les comparaisons avec l'effet Raman.

TABLEAU I.

Carbures éthyéniques dérivés des alcools secondaires.

Déshydratation de l'heptanol-4. — 785 (f?) 789 (f?) 844 (f?) 908 (m) 954 (F) 1051 (aF) 1234 (f) 1856 (F).

Déshydratation du méthyl-2-hexanol-5. — 721 (f?) 769 (f?) 820 (m) 847 (f) 899 (m) 956 (F) 1041 (f) 1106 (f) 1225 (f) 1375 (F).

Déshydratation de l'octanol-4. — 729 (f) 779 (f) 812 (f?) 846 (f) 896 (f) 957 (F) 1045 (m) 1181 (f?) 1244 (f?) 1365 (F)

Déshydratation du méthyl-2-heptanol-3. — 744 (aF) 764 (f) 824 (F) 885 (F) 957 (aF) 1087 (f) 1185 (f?) 1334 (f) 1375 (F).

Déshydratation du méthyl-2-heptanol-4. — 728 (f) 824 (F) 874 (f) 954 (F) 1048 (m) 1878 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.5-hexanol-3. — 724 (f) 767 (F) 798 (f?) 846 (F) 880 (F) 962 (aF) 1077 (m) 1200 (f?) 1375 (f) 1428 (F).

Déshydratation du nonanol-3. — 722 (F) 793 (m) 845 (f) 907 (f) 995 (F) 1038 (f) 1268 (f) 1394 (F).

Déshydratation du méthyl-2-octanol-4. — 729 (m) 770 (f) 818 (F) 851 (f) 871 (F) 948 (F) 1057 (f) 1348 (f) 1394 (F).

Déshydratation du méthyl-2-octanol-5. — 728 (f?) 769 (f?) 816 (f?) 877 (aF) 953 (F) 1085 (m) 1108 (f) 1348 (f) 1400 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.6-heptanol-8. — 729 (m) 783 (f) 825 (m) 879 (F) 957 (F) 1119 (m) 1213 (f?) 1348 (f) 1380 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.6-heptanol-4. — 725 (m) 821 (m) 874 (F) 914 (f?) 954 (F) 1012 (f?) 1114 (m) 1348 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.7-octanol-4. — 730 (f?) 771 (f?) 821 (m) 875 (aF) 912 (f?) 967 (F) 1107 (m) 1865 (F).

TABLEAU II.

Carbures éthyéniques dérivés des alcools tertiaires.

Déshydratation du méthyl-2-hexanol-2. — 727 (aF) 778 (f) 822 (f) 839 (f) 880 (F) 957 (F) 1069 (f?) 1080 (aF) 1204 (f) 1356 (f) 1400 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.4-hexanol-4. — 769 (m) 797 (f) 887 (F) 888 (F) 970 (f) 1010 (f) 1097 (aF) 1167 (f) 1301 (f?) 1412 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.5-hexanol-2. — 769 (F) 805 (f) 855 (F) 884 (F) 980 (f) 977 (aF) 1080 (F) 1169 (f) 1406 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.4-heptanol-4. — 748 (F) 803 (f) 848 (F) 886 (m) 948 (f) 998 (f) 1087 (F) 1172 (f) 1394 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.5-heptanol-5. — 752 (f) 804 (F) 864 (aF) 879 (aF) 917 (f) 949 (f) 1016 (m) 1069 (m) 1097 (m) 1158 (m) 1412 (F).

Déshydratation du diméthyl-2.4-octanol-4. — 780 (F) 776 (f) 848 (F) 892 (F) 945 (f) 1002 (m) 1100 (F) 1165 (f) 1404 (F).

Déshydratation du triméthyl-2.3.5-hexanol-8. — 848 (F) 891 (F) 946 (f) 984 (f) 1080 (F) 1149 (f) 1428 (F).

Déshydratation du triméthyl-2.4.6-heptanol-4. — 798 (F) 816 (f) 852 (F) 885 (aF) 920 (f) 1005 (F) 1094 (F) 1149 (f) 1406 (F).

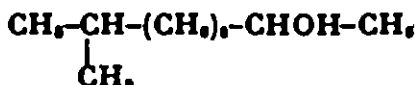
Déshydratation du triméthyl-2.4.7-octanol-4. — 759 (m) 858 (F) 888 (F) 942 (f) 1010 (F) 1101 (F) 1154 (f) 1406 (F).

Déshydratation de l'éthyl-5-nonanol-5. — 728 (F) 782 (f) 822 (f) 877 (F) 955 (m) 1087 (f) 1204 (f?) 1841 (f) 1894 (F).

b) *Etude de la position des bandes :**Carbures dérivés des alcools secondaires.**Déshydratation de l'heptanol-4 :*

La formule proposée pour le carbure :

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ paraît exacte, car les deux bandes de 903 et 954 cm^{-1} indiquent un carbure non ramifié avec la double liaison en dehors de l'extrémité de la chaîne et l'absence presque totale de bandes au-delà de 780 cm^{-1} confirme l'existence d'un produit composé de courtes chaînes carbonées sans ramifications.

Déshydratation du méthyl-2-hexanol-5 :

La théorie simple conduit aux carbures :



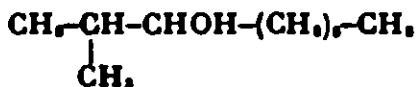
La première formule nécessiterait la présence de bandes fortes vers 910 et 990 cm^{-1} alors qu'on observe deux maxima vers 899 et 956 cm^{-1} , qui ne peuvent convenir qu'à la deuxième alternative.

Déshydratation de l'octanol-4 :

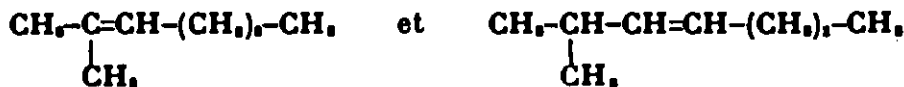
Deux carbures sont possibles :



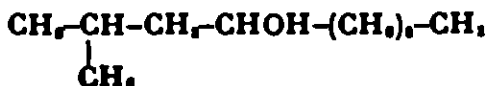
Les différences entre les deux spectres doivent être assez faibles. La faible intensité de la bande de 729 cm^{-1} indiquerait une chaîne sans ramifications peu longue, ce qui cadrerait mieux avec la formule du carbure symétrique.

Déshydratation du méthyl-2-heptanol-3 :

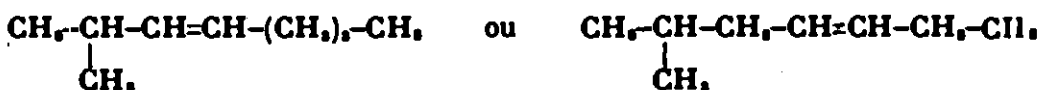
Deux carbures peuvent être prévus :



La bande forte à 885 cm^{-1} est en accord avec la présence d'un atome de carbone tertiaire doublement lié. La formule correspondante est confirmée par la bande relativement forte à 724 cm^{-1} . On constate (fig. 6) que ce carbure ne suit pas, vers 824 et 885 cm^{-1} les régularités des carbures ne possédant pas d'atome de carbone tertiaire.

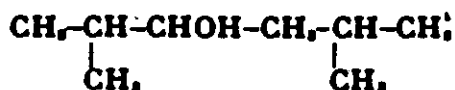
Déshydratation du méthyl-2-heptanol-4 :

Cet alcool peut conduire à :



Les deux carbures semblent également vraisemblables. Les longueurs des chaînes sont les mêmes dans les deux cas; le peu d'intensité de la bande de 728 cm^{-1} vérifie les deux formules. Cependant, l'ensemble des résultats montre que le groupement méthylénique voisin d'un atome de carbone tertiaire est rarement atteint par la déshydratation, ce qu'indique l'oxydation chimique (9).

Déshydratation du diméthyl-2.3-hexanol-3 :



Les deux carbures prévus sont :



L'analyse spectroscopique révèle que la première transformation affecte la presque totalité du produit. Sans cela, les raies de 880 et 962 cm^{-1} se placeraient aux environs de 900 et 960 cm^{-1} .

Déshydratation du nonanol-3 :

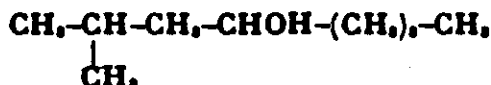


Elle donne :

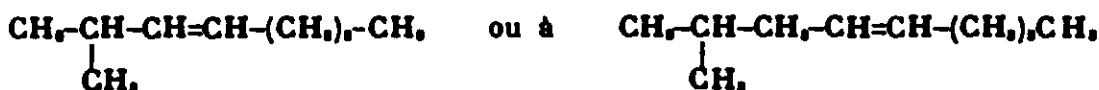


dont les spectres doivent être assez voisins. La bande de 722 cm^{-1} étant marquée, on en déduit l'existence d'une chaîne longue sans ramifications, ce qui s'accorderait mieux avec la première formule.

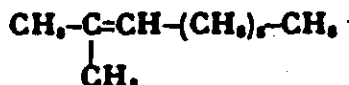
Déshydratation du méthyl-3-octanol-4 :



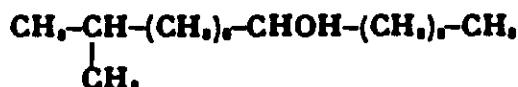
On peut aboutir à :



Les deux schémas sont vraisemblables, mais le deuxième semble plus probable à cause de la faiblesse de la bande de 729 cm^{-1} . La présence d'une bande à 871 cm^{-1} indique l'existence d'une faible quantité de carbure avec un atome de carbone tertiaire doublement lié, ce qui conduit à envisager la transposition moléculaire



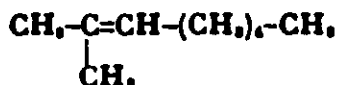
Déshydratation du méthyl-2-octanol-5 :

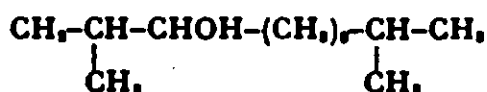


Les deux possibilités sont :

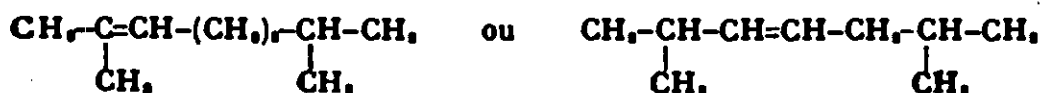


La bande faible à 728 cm^{-1} indique que la première formule semble représenter la plus grande partie du produit. Comme précédemment, un maximum d'absorption à 887 cm^{-1} , assez bien marqué, montre qu'à côté de la déshydratation normale s'est opérée la transposition moléculaire :



Déshydratation du diméthyl-2.6-heptanol-3 :

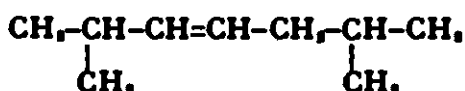
On peut avoir :



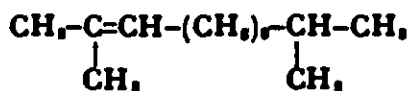
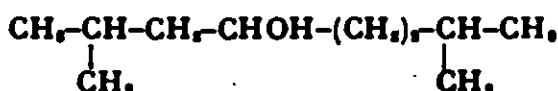
La présence d'une forte bande à 879 cm^{-1} indique que la presque totalité du arbure formé répond à la première formule.

Déshydratation du diméthyl-2.6-heptanol-4 :

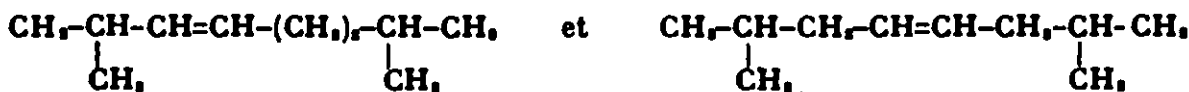
La déshydratation simple aboutit à un carbure unique :



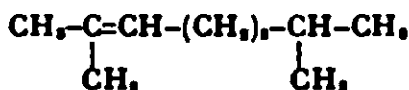
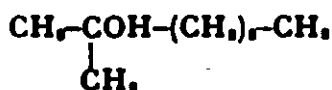
Cette formule devrait conduire à un spectre ayant de fortes raies aux environs de 910 et de 960 cm^{-1} . Or, si la deuxième est bien marquée, la première reste faible. Par contre, la présence d'une raie intense à 874 cm^{-1} indique indiscutablement la formation d'une quantité importante d'isomère avec migration de la double liaison sur un atome de carbone tertiaire.

*Déshydratation du diméthyl-2.7-octanol-4 :*

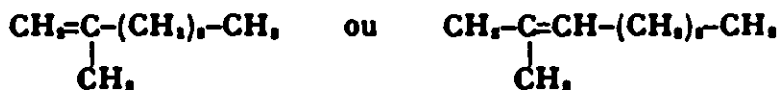
Carbures prévus :



Ici encore, la déshydratation ne donne qu'une très faible proportion des deux carbures attendus. Par contre, on observe la présence du produit de transposition :

*Carbures dérivés des alcools tertiaires.**Déshydratation du méthyl-2-hexanol-2 :*

Elle peut donner :



Le spectre indique la présence d'un atome de carbone tertiaire doublement lié en dehors de l'extrémité de la chaîne et une chaîne carbonée sans ramifications relativement longue (deuxième formule).

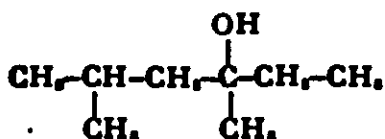
Nous passons maintenant aux carbures obtenus par déshydratation des alcools suivants :

Diméthyl-2.4-hexanol-4; diméthyl-2.5-hexanol-2; diméthyl-2.4-heptanol-4; diméthyl-2.5-heptanol-5; diméthyl-2.4-octanol-4; triméthyl-2.3.5-hexanol-3; triméthyl-2.4.6-heptanol-4; triméthyl-2.4.7-octanol-4.

Les régularités, constatées dans l'étude des spectres des carbures bi et tri-substitués, sauf le diméthyl-2.5-heptène-4, conduisent à des conclusions valables pour tous les produits de déshydratation obtenus. On constate la présence d'une bande forte vers 880 cm^{-1} et d'une bande plus faible vers $985\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$, qui semblent, dans ces termes très ramifiés, caractéristiques du carbone tertiaire doublement lié. Si la déshydratation affectait le carbone terminal, on trouverait des bandes fortes vers 910 et 990 cm^{-1} . Quoique, dans les deux cas, il apparaisse une région d'absorption vers 990 cm^{-1} , il ne peut y avoir aucune confusion, en raison, d'abord de l'autre zone d'opacité qui présente un changement de fréquence très supérieur aux erreurs expérimentales, et, en outre parce que, pour les termes très ramifiés, il n'existe aucune bande entre 720 et 760 cm^{-1} .

Ces considérations d'ensemble nous permettront maintenant de procéder à un examen plus rapide des différents termes.

Déshydratation du diméthyl-2.4-hexanol-4 :

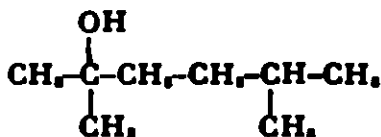


Elle peut donner :



Dans le premier cas, la chaîne la plus longue est le radical isopropyle et dans le deuxième cas le radical isobutyle. Celui-ci s'accorde mieux avec la bande de 769 cm^{-1} .

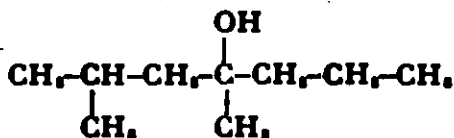
Déshydratation du diméthyl-2.5-hexanol-2 :



Pour qu'il existe un atome de carbone tertiaire relié à la double liaison, le seul carbure possible est :



Déshydratation du diméthyl-2.4-heptanol-4 :

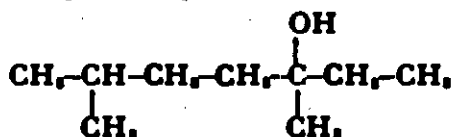


Les deux possibilités sont :

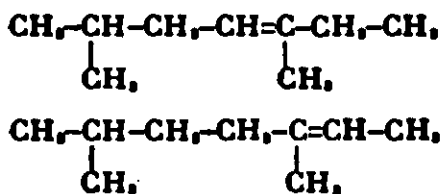


La première alternative donne comme chaîne la plus longue sans ramifications, un radical éthyle, ou avec ramifications un radical isobutyle. La deuxième hypothèse conduit à un radical isopropyle et à un radical propyle. Le spectre doit être incomplet, la bande observée à 743 cm^{-1} , ne correspond à aucun de ces radicaux.

Déshydratation du diméthyl-2.5-heptanol-5 :

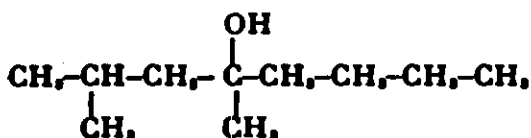


Carbures prévus :

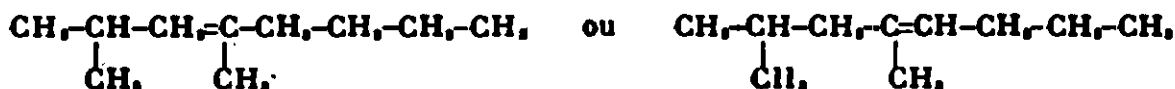


Des deux chaînes ramifiées : isobutyle et isopentyle, la deuxième semblerait plus en harmonie avec la bande de 752 cm^{-1} , mais l'oxydation chimique montre qu'il s'agit du premier carbure. L'infrarouge indiquerait la présence de traces du deuxième (la bande du radical isopentyle étant plus forte que celle du radical isobutyle).

Déshydratation du diméthyl-2.4-octanol-4 :

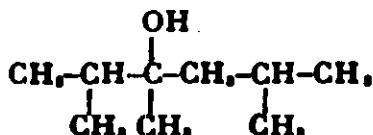


Elle peut fournir :



Dans le premier cas, la chaîne non ramifiée est le radical propyle et, dans le deuxième le radical butyle. La bande de 730 cm^{-1} s'accorde avec le radical propyle.

Déshydratation du triméthyl-2.3.5-hexanol-3 :

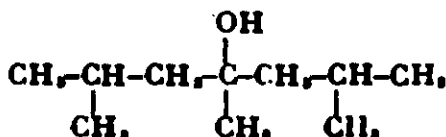


On arrive aux deux carbures :

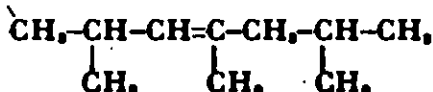


En l'absence de bandes dans la région intéressante, la méthode infrarouge ne peut pas indiquer s'il s'agit d'un radical isobutyle ou d'un radical isopropyle.

Déshydratation du triméthyl-2.4.6-heptanol-4 :

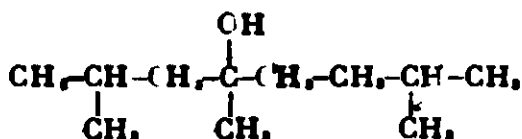


On prévoit un carbure unique :

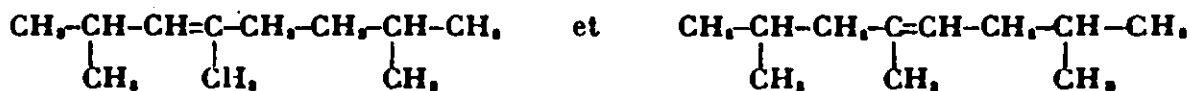


La bande de 793 cm^{-1} pourrait représenter le radical isopropyle. Il est probable que le spectre est incomplet, puisqu'il ne donne pas, vers 765 cm^{-1} , la bande attendue pour le radical isobutyle.

Déshydratation du triméthyl-2.4.7-octanol-4 :

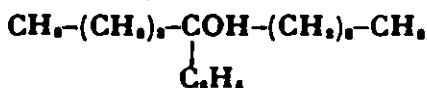


Des deux formules :

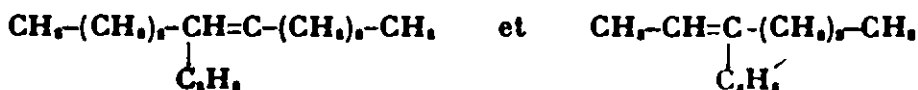


La deuxième conduit à des radicaux isobutyles, en accord avec la bande de 759 cm^{-1} .

Déshydratation de l'éthyl-5-nonanol-5 :



Formule des carbures :



Les bandes de 877 et 955 cm^{-1} sont conformes à la présence du carbone tertiaire doublement lié. L'absence de bandes vers 910 et 990 cm^{-1} et l'intensité de la bande de 728 cm^{-1} s'accordent avec les deux schémas.

III. Remarques d'ordre général déduites de l'examen des spectres.

a) *Position de la liaison éthylénique.* — L'étude des spectres de l'ensemble des 22 carbures éthyléniques conduit aux constatations suivantes :

1° La présence de la double liaison en bout de chaîne se traduit par deux fortes bandes vers 990 et 910 cm^{-1} , environ.

2° Dans les termes non ramifiés, la double liaison en dehors des extrémités de la chaîne donne lieu à deux bandes généralement bien marquées vers 960 et 910 cm^{-1} . La fréquence de cette dernière bande peut quelquefois être diminuée d'environ 10 cm^{-1} . Ces conclusions semblent aussi applicables à des chaînes ramifiées, mais à condition qu'il n'existe pas, dans la molécule, d'atome de carbone tertiaire doublement lié.

3° Les huit carbures, issus de la déshydratation des alcools tertiaires bi et trisubstitués, possèdent tous un atome de carbone tertiaire doublement lié. Ils ne rentrent donc dans aucune des catégories précédemment examinées. Les deux bandes fortes, qui caractérisaient la position de la liaison éthylénique, se sont déplacées. *Toutes les fois que la liaison éthylénique se rattache à un atome de carbone tertiaire, il apparaît une forte bande vers $880-890 \text{ cm}^{-1}$.* La deuxième bande reste forte vers $950-960 \text{ cm}^{-1}$, ou, avec les termes très ramifiés, devient plus faible et émigre vers $985-1005 \text{ cm}^{-1}$. Mais, dans ce dernier cas, il semble, pour les hydrocarbures issus des alcools tertiaires bi- et trisubstitués, qu'il y ait également une deuxième bande très forte dans les environs de $820-850 \text{ cm}^{-1}$, et l'étude de la région $720-780 \text{ cm}^{-1}$, qui suit, permet d'éviter les ambiguïtés.

b) *Etude des ramifications de la chaîne.* — On peut préciser la longueur et la forme de la chaîne carbonée la plus longue, d'après l'étude de la dernière bande du spectre (position et intensité) et noter les déplacements suivants :

Ethyle	770 cm^{-1}	Isopropyle	785 cm^{-1}
Propyle.....	780 —	Isobutyle	765 —
Butyle	724 —	Butyle sec.....	770 —
Pentyle	722 —	Isopentyle	750 —
Hexyle.....	718 —	Isohexyle	780 —

Ce tableau comprend également les données précédemment obtenues par l'étude des alcools saturés secondaires ou tertiaires de la série aliphatique et confirme les résultats antérieurs. Bien entendu, comme il s'agit de résultats empiriques, les nombres ne sont pas toujours exactement respectés, mais ils donnent un ordre de grandeur, fort utile comme nous l'avons vu.

c) *Distinction des isomères.* — Elle est facile d'après l'aspect même des spectres, qui apparaissent très différents. Exemples : diméthyl-2.4-hexène-4 et diméthyl-2.5-hexène-2; diméthyl-2.4-heptène-4, diméthyl-2.5-heptène-4 et triméthyl-2.3.5-hexène-2; diméthyl-2.4-octène-2 et triméthyl-2.4.6-heptène-3. Des exemples analogues se rencontrent aisément pour des termes moins ramifiés.

Résultats généraux.

1° Aucun des produits de la déshydratation des alcools secondaires ou tertiaires ne donne lieu à l'apparition simultanée de bandes fortes à 910 et 990 cm^{-1} : par suite il n'existe, dans aucun cas, de liaison éthylénique en position 1-2.

2° Les hydrocarbures provenant de la déshydratation des alcools tertiaires paraissent parfaitement purs et répondent très vraisemblablement aux formules qui leur sont assignées. Le seul, pour lequel un doute peut exister est le diméthyl-2.5-heptène-4, dont les régularités ne correspondent pas à celles qui concernent les positions de la liaison éthylénique, ni aux règles relatives à la longueur de la chaîne sans ramifications. Ce serait probablement un mélange du carbure indiqué et d'un isomère. Huit carbures ont fait l'objet d'une étude préliminaire (7).

3° La déshydratation des alcools secondaires: octanol-4 et nonanol-3 conduit à des produits présentant deux bandes caractéristiques de la double liaison à l'intérieur de la chaîne carbonée. Sa position se détermine en étudiant l'intensité de la bande de 725 cm^{-1} environ. Un excellent exemple est le spectre de l'heptène-3, qui ne peut contenir que des traces d'isomères, si toutefois même elles existent.

4° Avec les méthyl-2-heptanol-3, diméthyl-2.5-hexanol-3, diméthyl-2.6-heptanol-3, la déshydratation se fait à peu près exclusivement sur le carbone tertiaire. On retrouve ainsi les deux bandes fortes vers 880 et 960 cm^{-1} tout à fait caractéristiques de cette position.

5° Avec les méthyl-2-octanol-4 et méthyl-2-octanol-5, on trouve, dans les spectres, les bandes des carbures normalement prévus, mais aussi des proportions non négligeables du carbure, dans lequel la double liaison a émigré sur le carbone tertiaire (ce que décèle la présence d'une bande vers 880 cm^{-1}). On identifie donc un mélange.

6° Les diméthyl-2.6-heptanol-4 et diméthyl-2.7-octanol-4 présentent, sur la presque totalité du produit, la transposition moléculaire précédente. La sensibilité de la méthode infrarouge permet néanmoins de déceler, dans les fractions de distillation, les produits que prévoit habituellement la théorie.

IV. Considérations théoriques.

On sait que l'on admet, dans l'ensemble, que les bandes d'absorption infrarouges ou les raies Raman se relient aux vibrations moléculaires. Mais le problème général de l'identification des bandes d'absorption infrarouges ou des raies Raman avec des modes de vibration déterminés constitue un problème extrêmement difficile, pour la résolution duquel, nous ne pourrions donner des indications que dans des cas particulièrement simples.

1° *Carbures éthyléniques à chaîne linéaire ou ramifiée ne présentant pas d'atome de carbone tertiaire doublement lié.*

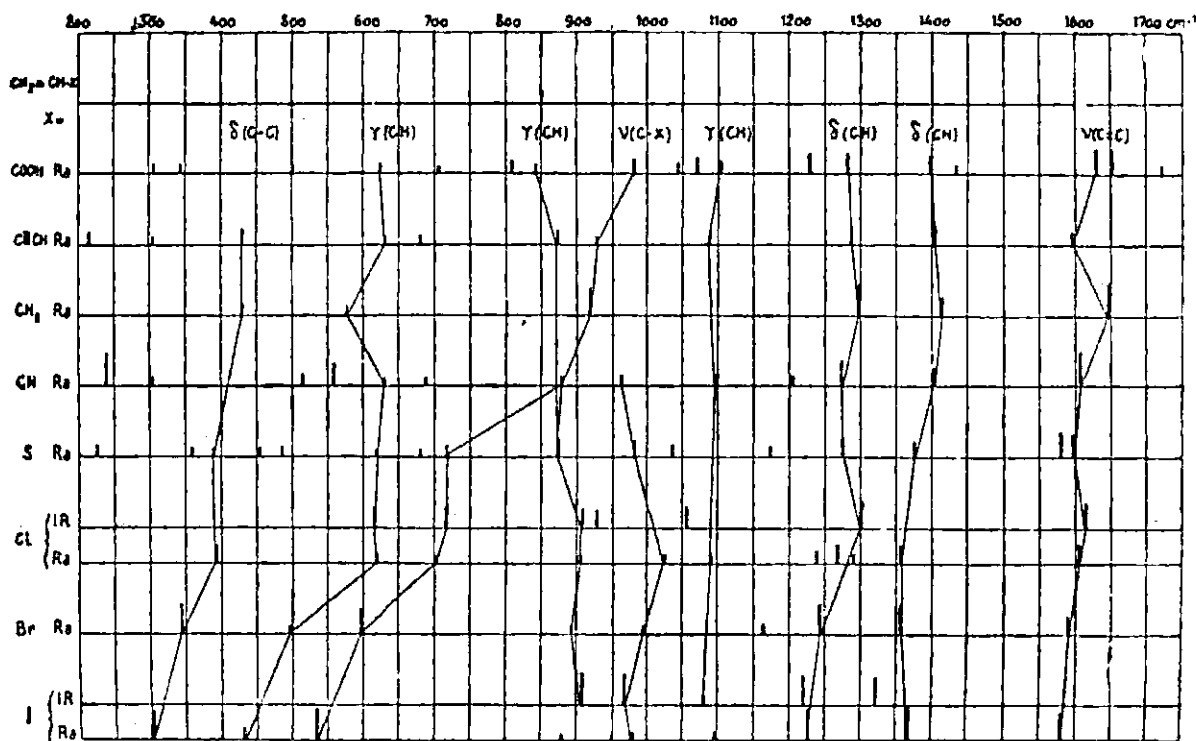
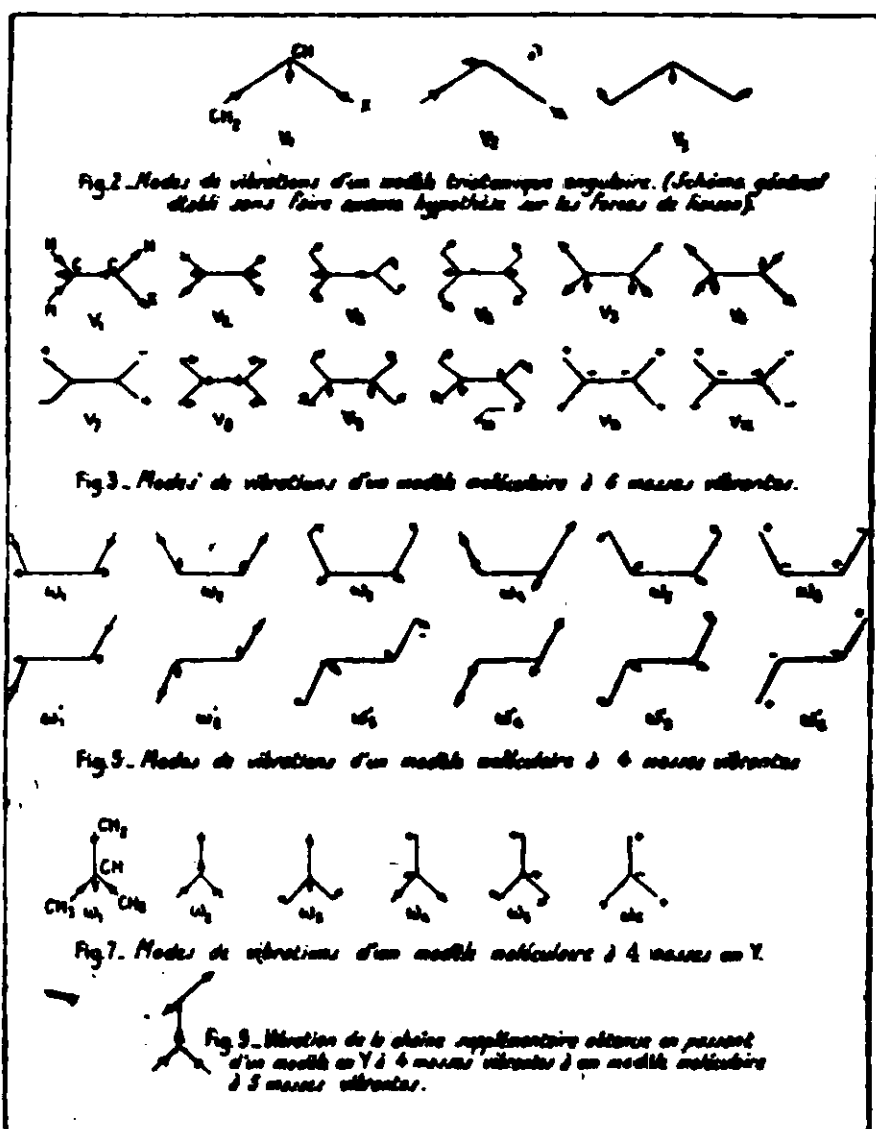


FIG. 1. — Positions et intensités des raies Raman, suivant Kohlrausch et ses élèves ou divers autres auteurs et des bandes infrarouges, suivant Wu (Cl) et J. Lecomte (I).

D'une manière générale, si nous considérons l'ensemble des composés présentant un même squelette carboné, il nous est permis de dire que le type le plus simple est représenté par les *composés vinyliques*. Nous nous aiderons, dans ce qui suit d'un article récent (13), dont nous utiliserons certains résultats, en reprenant la question d'un autre point de vue. Pour beaucoup des composés, seuls les spectres Raman sont connus, et, dans les faibles fréquences, les spectres d'absorption manquent totalement (fig. 1). Si l'on considère les groupements CH_2 et CH comme des masses uniques, les composés vinyliques $(\text{CH}_2)_n(\text{CH})_m\text{X}$ représentent un modèle angulaire à trois vibreurs : donc possédant trois vibrations fondamentales (les raies Raman sont toutes trois polarisées) (fig. 2). Des deux vibrations de valence,



l'une met en jeu la double liaison et, suivant des résultats bien connus, se place vers $1600-1650\text{ cm}^{-1}$; l'autre doit être très fortement influencée par le substituant X. On peut ainsi l'identifier avec la suite qui part de 920 cm^{-1} environ pour le carbure, pour aboutir à 535 cm^{-1} environ pour l'iodure. Pour la vibration de déformation, de fréquences beaucoup plus basses, il n'existe aucune hésitation à prendre la suite allant de 310 à 440 cm^{-1} environ, et non celle de 435 à 625 cm^{-1} , car la première donne des raies Raman polarisées et la seconde des raies Raman dépolarisées.

Mais on voit qu'il reste une foule de fréquences qui ne sont pas expliquées par le modèle précédent, et pour lesquelles il faut recourir à un schéma plus complet à six vibreurs, possédant alors les 12 vibrations représentées dans la figure 3. ν_1 , ν_2 et ν_3 représentent les trois vibrations, que nous venons de passer en revue. ν_1 , ν_2 et ν_3 correspondent à des vibrations de valence C-H et se placent, par suite vers 3000 cm^{-1} . ν_4 et ν_5 se relient à une déformation plane, de la molécule, dans laquelle les atomes d'hydrogène jouent un rôle important. D'après ce que l'on sait, la région $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ convient parfaitement à un mouvement de cette nature, ce qui permet d'attribuer à ν_4 et ν_5 , les deux suites observées dans cette région. Notons que les raies Raman sont polarisées, comme l'on pouvait s'y attendre. Le dernier mode de vibration suivant une déformation plane ν_6 , doit aussi donner

des raies Raman polarisées. La suite 1080-1100 cm^{-1} environ peut dès lors être choisie et non pas les suites vers 435-625, 880-930 et 960-1020 cm^{-1} , qui donnent des raies Raman dépolarisées. Celles-ci, correspondent alors à des vibrations gauches, précisément au nombre de trois. Il semble que ν_{12} possède des fréquences plus basses que ν_7 et ν_{11} , mais entre ces deux dernières, il est difficile de faire un choix. La connaissance plus complète des spectres permet ainsi de préciser et de rectifier les interprétations du même modèle données soit par l'un de nous (15), soit par Wu (14). On remarquera, en passant, que le spectre du sulfure $(\text{CH}_2=\text{CH})_n\text{S}$ contient un plus grand nombre de raies que les autres dérivés, ce qui n'a rien de surprenant, étant donné la formule plus compliquée.

L'identification précédente est très utile pour l'étude du modèle allyle. Nous l'examinerons à l'aide du même article déjà signalé de Kohlrausch et Kahovec (13), et d'un travail récent de l'un de nous (16). Si l'on considère le nombre des fréquences observées pour les dérivés allyliques (fig. 4) leur accroissement, par rapport aux

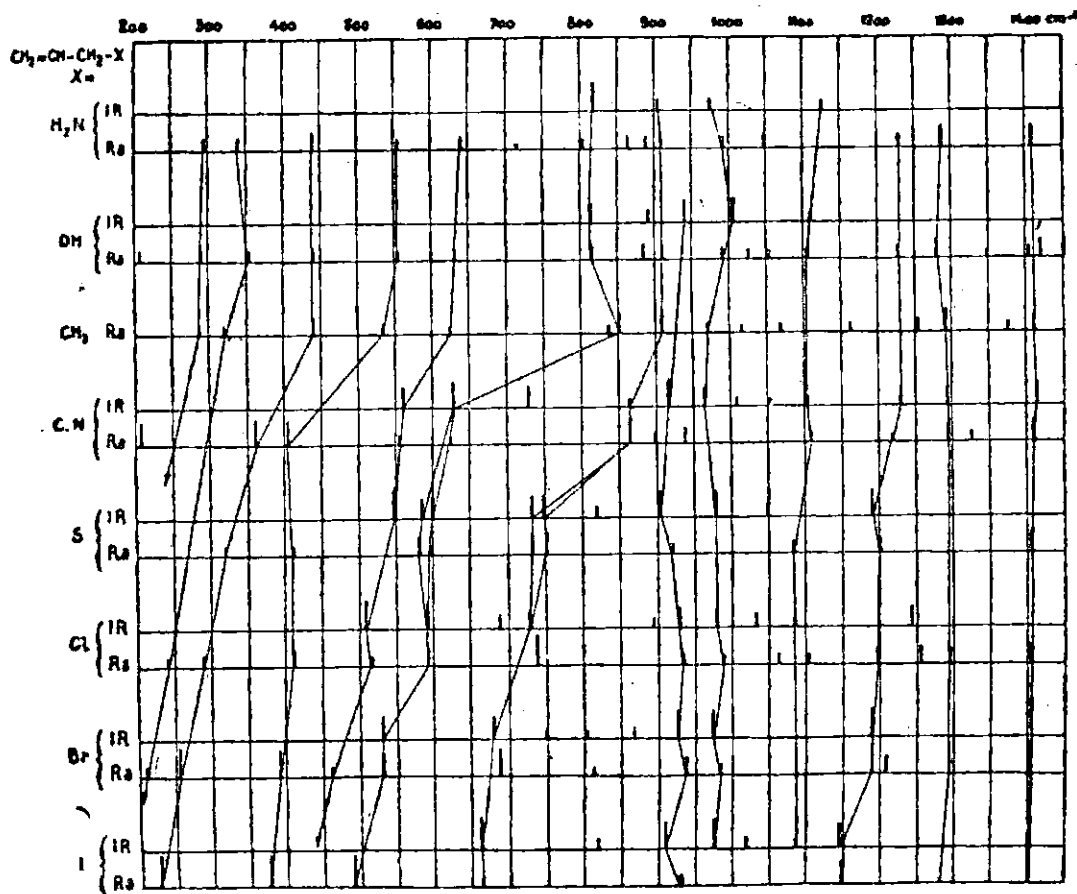


FIG. 4. — Positions et intensités des raies Raman, suivant Kohlrausch et ses élèves ou divers auteurs et des bandes infrarouges suivant R. Delaby et J. Lecomte.

dérivés vinyliques, ne peut s'expliquer par la simple considération du groupement CH_2 supplémentaire. Suivant ce qui avait été indiqué par divers auteurs, et par l'un de nous en particulier, il faut admettre qu'il existe deux formes moléculaires (et peut-être davantage pour le sulfure). S'il y avait isomérisation des composés : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ en $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_2$, on aurait obtenu un spectre complètement différent. Si nous considérons d'abord les groupements CH et CH_2 , comme des masses uniques, nous aboutissons à un modèle $(\text{CH}_2)_n(\text{CH})_m-\text{CH}_2-\text{X}$ à cinq vibrateurs, « en chaise ou en cuvette », possédant chacun les six modes de vibration bien connus de la figure 5, et tous actifs à la fois dans la diffusion et dans l'absorption. En admettant l'hypothèse des deux formes moléculaires, l'identification des fréquences observées avec les modes de vibration peut se faire de la manière suivante : ω_1 et ω'_1 mettent en jeu la double liaison $\text{C}=\text{C}$; ce sont donc les fréquences entre 1600 et 1650 cm^{-1} qui leur correspondent. ω_2 et ω'_2 représentent des mouvements, dans lesquels le substituant joue un rôle essentiel : c'est pourquoi nous les attribuons aux suites 480-860 et 660-860 cm^{-1} environ, sans qu'il soit possible encore de procéder à une distinction sûre entre elles (sur l'étude par le calcul des fréquences de ces modes de vibrations avec la position de la double liaison et le poids du substituant X, voir Trenkler (14) ω_2 et ω'_2 , modes de déformation gauches de la chaîne doivent posséder des fréquences très basses; il est possible qu'ils soient représentés par les raies Raman en dessous de 200 cm^{-1} . Les quatre suites vers 262 (CH_2)-296 (NH_2),

210 (Br)-340 (NH₃), 226(I)-441(NH₃) et 375 (I)-558 (NH₃) cm⁻¹ sont attribuables aux quatre vibrations de déformation planes ω_1 , ω'_1 , ω_2 , ω'_2 . D'après les calculs de Trenkler (17), il semble que les suites extrêmes peuvent s'identifier avec ω_2 et ω'_2 , mais pour les deux suites médianes il est difficile de faire un choix entre ω'_1 et ω'_2 . Pour ω_1 et ω'_1 , conformément aux conclusions indiquées par l'un de nous pour d'autres substances possédant une double liaison (16) : un ordre de fréquences de 1000 à 1150 cm⁻¹ semble correct, ce qui permet d'identifier une suite de fréquences dans cette région.

Les autres suites de fréquences des composés allyliques sont à interpréter en considérant un modèle complet, dans lequel interviennent les atomes d'hydrogène. Il est difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, d'aboutir à une figuration exacte des mouvements, mais, par analogie avec ce que nous venons de voir pour les dérivés vinyliques, des mouvements de déformation gauches γ (CH) correspondent probablement aux suites : 462 (Br)-639 (NH₃), 909 (I)-910 (NH₃), 875 (I)-875 (NH₃) et peut-être à une suite plus douteuse 818 (I)-889 (NH₃). Les déformations planes de la molécule β (CH) se manifestent dans les suites : 1085 (I) 1110 (OH), 1145 (I)-1229 (NH₃) 1402 (I)-1443 (NH₃), et peut-être dans la suite 1284 (I)-1287 (NH₃), cette dernière pouvant aussi s'expliquer par une déformation gauche.

Il faut retenir de cette analyse le rôle très important que jouent, dans notre région spectrale, avec les dérivés éthyléniques, les déformations gauches de la molécule, la constance en position, quel que soit le substituant, des suites entre 900 et 1000 cm⁻¹ et la nécessité d'introduire l'hypothèse de deux formes moléculaires, dont nous essaierons plus loin de préciser la nature. Dans l'ensemble, nous pouvons confirmer les conclusions d'un précédent travail (6), mais avec quelques rectifications pour les attributions des fréquences à des modes de vibration, rendus nécessaires par une connaissance plus complète des spectres. Au moment où cet article avait été écrit, on ne soupçonnait pas le rôle des vibrations gauches, qui se sont imposées du jour où des raies Raman ont apparu dépolarisées, alors qu'en l'absence de mesures, on supposait qu'elles étaient polarisées.

A la lumière de ce qui précède, on peut donner une explication globale des suites de fréquences correspondant aux carbures éthyléniques ramifiés ou non ramifiés portés dans le tableau de la figure 6. Une analogie évidente ressort d'une inspection même rapide, ce qui montre que, conformément aux conclusions déjà indiquées précédemment pour des composés non saturés, que la présence de la double liaison diminue considérablement l'effet des substitutions dans les molécules. Il paraît nécessaire, comme pour les dérivés allyliques, d'admettre l'existence de deux formes moléculaires sur la configuration desquelles nous reviendrons plus loin et dont on retrouve dans les deux suites entre 720 et 790 cm⁻¹ les vibrations analogues à ω_2 et ω'_2 . Les bandes suivantes, jusqu'à 900 cm⁻¹ environ, représentent des vibrations de la chaîne carbonée (vibration C=C). Nous trouvons ensuite, entre 900 et 1000 cm⁻¹ les bandes, si importantes pour la détermination de la position de la liaison éthylénique; nous pouvons les attribuer à des mouvements gauches dans lesquels les atomes d'hydrogène jouent un rôle essentiel. Comme nous l'avons indiqué plus haut avec les dérivés allyliques, le substituant ne produisant presque aucune modification de fréquence, il n'est pas surprenant de constater qu'il en soit de même avec l'allongement de la chaîne carbonée. Vers 1050 cm⁻¹, nous retrouvons les vibrations antisymétriques de valence ω_3 et ω'_3 . Pour les bandes dans les fréquences plus élevées, les régularités ne semblent pas assez nettes pour procéder à des identifications, et la dispersion de notre appareil devient rapidement trop faible pour aboutir à un résultat correct.

2° Carbures éthyléniques ramifiés possédant un atome de carbone tertiaire doublement lié.

Quoique les carbures aient été répartis en plusieurs tableaux, suivant qu'il s'agissait de chaînes avec une, deux ou trois substitutions d'un groupement méthyle (ou éventuellement éthyle), l'interprétation repose sur les mêmes bases. Nous partirons du spectre Raman du méthylpropène (le spectre infrarouge n'étant pas connu). Le groupement (CH₃)=C étant, en première approximation spectroscopiquement équivalent au groupement O=C, suivant une remarque de Koblarusch (13), les identifications peuvent s'effectuer par analogie avec le spectre de l'acétone, qui est assez bien connu. Nous avons reproduit, pour ce dernier corps, le spectre Raman et aussi le spectre infrarouge. En partant d'un modèle réduit à quatre masses (avec les groupements CH, considérés comme ponctuels) les six modes de vibration représentés dans la figure 7 s'identifient comme il suit : ω_1 , mettant en jeu la double liaison C=O, vers 1700 cm⁻¹, ω_1 , vibration très sensible au remplacement de l'un ou des deux groupements CH, par Cl, Br et I, représente dès lors la vibration symétrique de valence du groupement triatomique angulaire (CH₃)-(CH)-(CH₃). Pour la vibration antisymétrique correspondante, ω_2 , pendant longtemps, on a cru qu'il s'agissait d'une fréquence aux environs de 1068 (1098) cm⁻¹,

mais récemment, on a reconnu que la raie Raman était polarisée, ce qui rend cette attribution impossible. Par contre, la vibration $1204\ (1225)\text{ cm}^{-1}$ donnant une raie Raman depolarisée, semble bien être ω_4 . Les trois vibrations restantes, qui correspondent à des déformations de la molécule, s'attribuent sans ambiguïté aux raies Raman $390\ (\omega_1)$, $489\ (\omega_2)$ et $528\ (\omega_3)$, la première et la dernière étant depolarisées et la seconde polarisée. D'ailleurs, récemment Price (18) a mesuré une bande d'absorption d'intensité moyenne vers 548 cm^{-1} , qui correspond vraisemblablement à ω_3 .

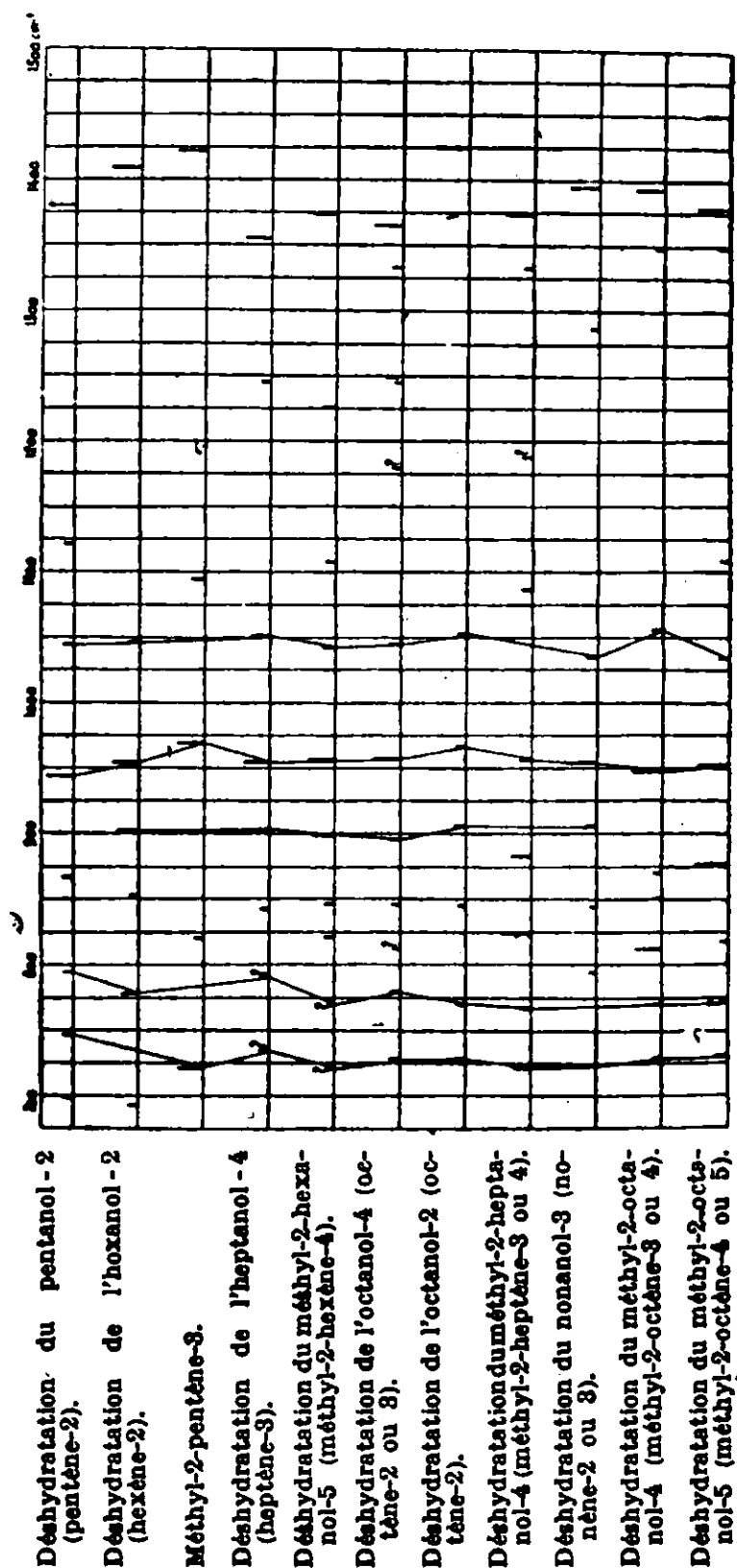


FIG. 6. — Positions et intensités des bandes infrarouges de carbures éthyléniques ramifiés ou non ramifiés (sans atome de carbone tertiaire doublement lié).

Il reste, en dehors de ce modèle simplifié, un certain nombre de fréquences à expliquer, par la considération des vibrations, auxquelles prennent part les atomes d'hydrogène. Nous laissons de côté les vibrations de valence, qui se placent en dehors de notre domaine, vers 3000 cm^{-1} , pour ne considérer que les vibrations de déformation. La forte bande infrarouge vers 918 cm^{-1} provient probablement d'un mouvement gauche, la raie Raman correspondante, à 903 cm^{-1} , est faible. Par contre, la forte bande de 1098 cm^{-1} , que nous pensons retrouver dans le

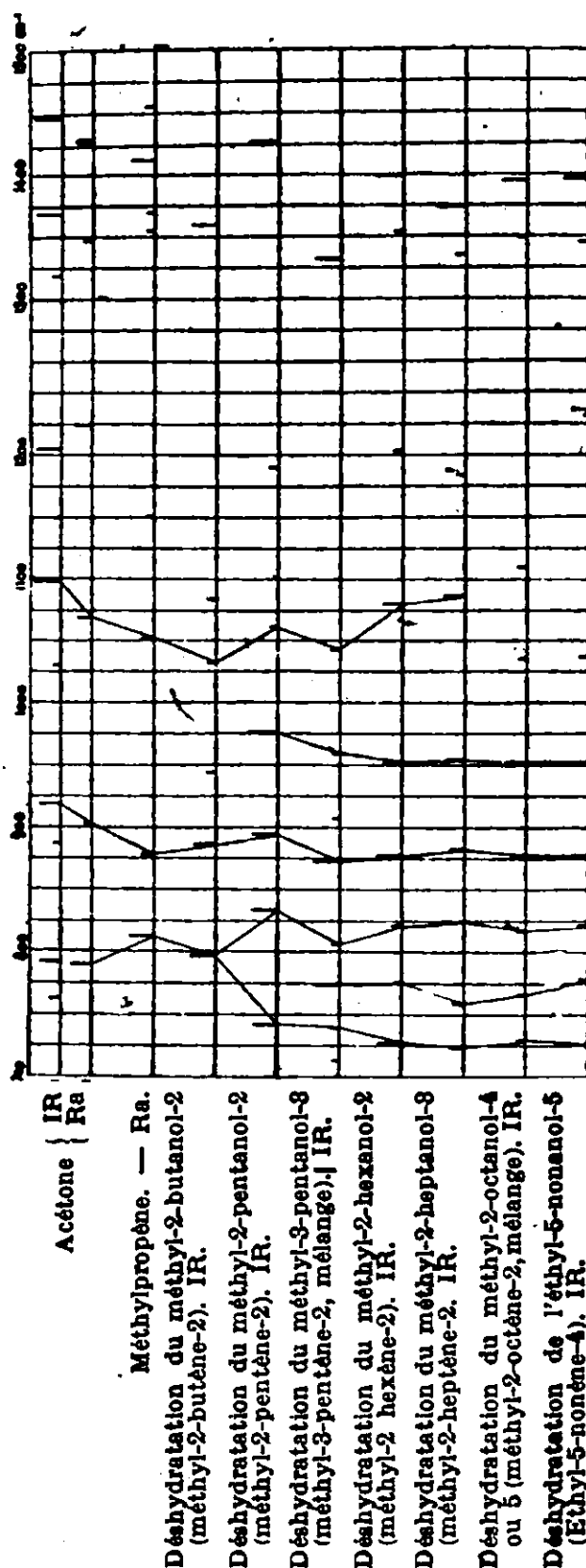


FIG. 8. — Positions et intensités des bandes infrarouges de carbures éthyléniques substitués avec un groupement méthyle (spectres Raman suivant Kohlrausch et ses élèves) (spectre infrarouge de l'acétone suivant Coillens).

spectre de diffusion à 1068 cm^{-1} bien qu'il y ait, à notre sens, une différence de fréquence un peu grande, doit correspondre à une vibration plane de déformation de CH_2 , car la raie Raman est polarisée. Les deux autres vibrations planes de déformation de CH_2 , donnant l'une une raie Raman polarisée et l'autre une raie Raman dépolarisée se trouvent vers 1369 et 1448 cm^{-1} dans l'absorption et vers 1346 et 1429 cm^{-1} dans la diffusion.

A partir de ces données, et conformément aux interprétations de Kabovec et Kohlrausch (13), il est relativement facile d'interpréter la presque totalité des fréquences mesurées pour le méthylpropène.

Mode de vibration.

	cm^{-1}	ω_1	ω_2	ω_3	$\gamma\text{ (CH)}$	ω_4	$\gamma\text{ (CH)}$	$\delta\text{ (CH)}$	ω_5
Acétone		390	489	528		787	918	1096	1204
Méthylpropènes-249		378	431	598	700	812	879	1053	1151

	cm^{-1}	ω_1 (CH)		ω_2
Acétone		1369	1448	1725
Méthylpropène		1328	1454	1568

Si nous examinons ensuite les *carbures éthyléniques possédant un atome de carbone tertiaire doublement lié* (fig. 8) on retrouve d'une manière remarquable, la plupart des modes de vibration que nous venons de passer en revue. La suite entre 720 et 740 cm^{-1} représente un mouvement analogue à ω_1 . D'ailleurs, dès le deuxième terme, le méthyl-2-pentène-2, il existe une deuxième suite entre 800 et 830 cm^{-1} environ. Or, c'est précisément le premier terme, avec lequel une rotation du groupement CH_2 terminal conduise à une deuxième forme moléculaire. De sorte que en attendant de nouvelles confirmations, on peut envisager l'hypothèse que tous les carbures éthyléniques substitués de la figure 8 doivent exister, tout comme les carbures éthyléniques non ramifiés précédents, sous deux formes moléculaires différentes, bien que la plupart d'entre eux ne présentent pas l'isomérisie *cis-trans*. Il existe aussi une suite de bandes généralement faibles (sauf pour le méthyl-2-pentène-2 où la bande est forte) entre les deux maxima précédents; nous l'attribuons aussi à des vibrations C-C de la chaîne.

On retrouve, avec une stabilité vraiment remarquable dans les fréquences, la vibration gauche $\gamma\text{ (CH)}$ de l'acétone, qui se place ici entre 870 et 890 cm^{-1} environ. L'autre suite, entre 995 et 979 cm^{-1} , manque avec le méthylpropène (spectre Raman) et semble déplacée avec le premier terme (méthyl-2-butène-2) à 943 cm^{-1} . Il peut s'agir d'une vibration C-C du type représenté dans la figure 9, ou plutôt, à notre avis, par analogie avec les résultats des molécules vinyle et allyle, d'une vibration gauche $\gamma\text{ (CH)}$.

Les deux suites vers 1050 cm^{-1} et $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (cette dernière assez mal marquée), par analogie avec les identifications déjà faites pour le méthylpropène, représentent la première une vibration de déformation plane $\delta\text{ (CH)}$ et la seconde une vibration du type ω_1 .

Pour les *carbures éthyléniques avec deux atomes de carbone tertiaires, dont un doublement lié*, (fig. 10), les caractéristiques spectrales sont, comme on pouvait s'y attendre, fort peu différentes des carbures précédents. Le groupement $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$ se traduit par les mêmes bandes précédemment déterminées,



et la seule différence provient de la forme et de la longueur de la chaîne carbonée ramifiée, qui se trouve substituée. Celle-ci amène de nouvelles bandes, principalement dans les suites faibles vers 910 et 1010 cm^{-1} , que nous ne pouvons pas interpréter. Pour les autres, les attributions sont les mêmes que précédemment.

Trois suites entre $730\text{--}770$, $770\text{--}790$ et $820\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ environ : vibrations de la nature ω_1 , se rapportant à deux formes moléculaires différentes.

Deux suites vers $870\text{--}885$ et $945\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ environ : vibrations gauches $\gamma\text{ (CH)}$.

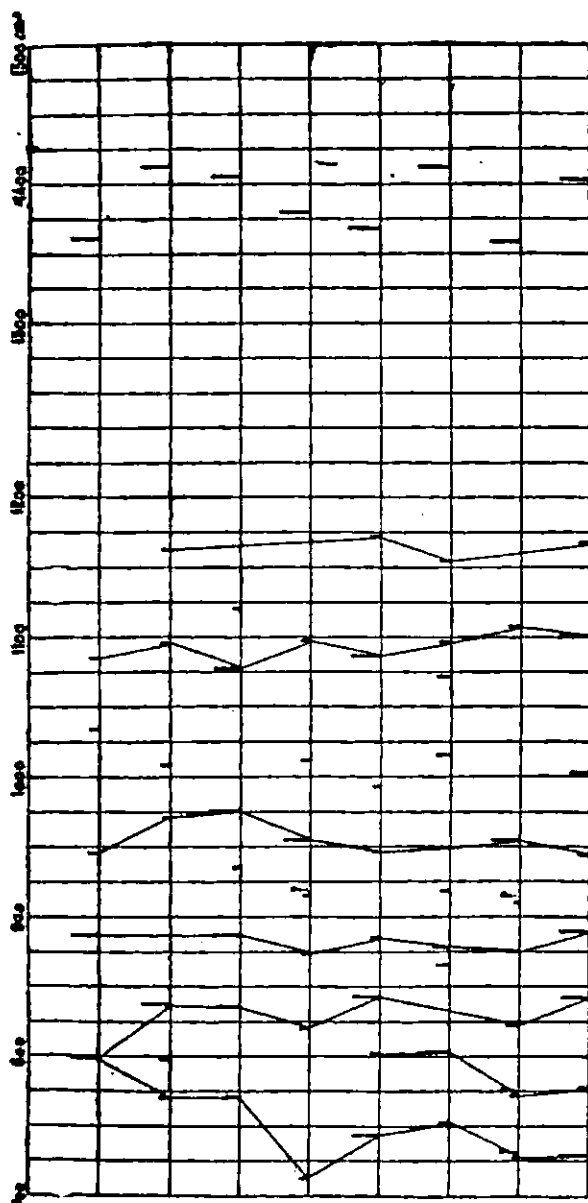
Suite vers $1080\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$: vibration de déformation plane $\delta\text{ (CH)}$.

Suite vers $1150\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$: vibration analogue à ω_1 .

Passant maintenant aux *carbures éthyléniques trisubstitués* (fig. 11), les interprétations restent exactement les mêmes. Il faut seulement remarquer que, pour plusieurs carbures, la vibration ω_1 du méthyl-2-butène-2 se traduit sous forme d'une seule bande forte, ce qui serait l'indice, d'après ce qui précède, qu'il n'existe qu'une seule forme moléculaire pour ces corps. Ce n'est que pour les triméthyl-2.4.6-heptène-3 et triméthyl-2.4.7-octène-4, que l'allongement de la chaîne carbonée permet d'envisager éventuellement l'existence de deux formes.

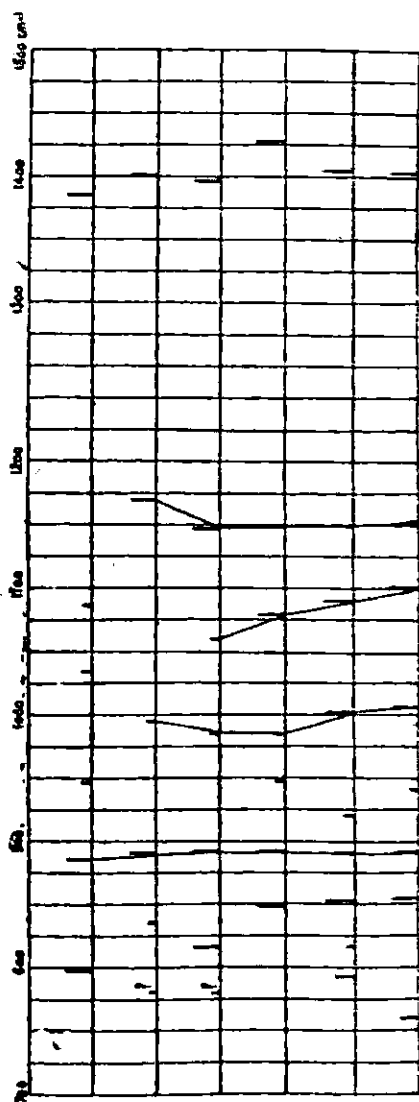
Cette étude théorique des spectres d'absorption infrarouges conduit ainsi aux principales conclusions suivantes :

1° Il devient possible d'expliquer, par des modes de vibrations déterminés, appartenant à une catégorie déterminée, la presque totalité des suites de bandes que nous avons observées. En particulier, il est très intéressant de noter que les bandes entre 880 et 1000 cm^{-1} , conformément aux conclusions précédentes de l'un de nous, ne sont pas dues à des vibrations de la double liaison elle-même, mais qu'elles caractérisent l'apparition d'une double liaison dans la molécule. Nous pouvons préciser qu'il s'agit de mouvements gauches γ (CH), dans lesquels les atomes



Déshydratation du méthyl-2-butanol-2 (méthyl-2-butène-2).
 Déshydratation du diméthyl-2,4-hexanol-4 (diméthyl-2,4-hexène-4).
 Déshydratation du diméthyl-2,5-hexanol-2 (diméthyl-2,5-hexène-2).
 Déshydratation du diméthyl-2,7-heptanol-3 ou 4 (diméthyl-2,7-heptène-2).
 Déshydratation du diméthyl-2,4-heptanol-4 (diméthyl-2,4-heptène-4).
 Déshydratation du diméthyl-2,5-heptanol-5 (diméthyl-2,5-heptène-4).
 Déshydratation du diméthyl-2,7-octanol-4 (diméthyl-2,7-octène-2).
 Déshydratation du diméthyl-2,4-octanol-4 (diméthyl-2,4-octène-4).

FIG. 10. — Positions et intensités des bandes infrarouges de carbures éthyléniques substitués avec deux groupements méthyle.



Déshydratation du méthyl-2-butanol-2 (méthyl-2-butène-2).
 Déshydratation du triméthyl-2,3,3-butanol-2 (triméthyl-2,3,3-butène-3).
 Déshydratation du triméthyl-2,2,3-pentanol-3 (triméthyl-2,2,3-pentène-3).
 Déshydratation du triméthyl-2,3,5-hexanol-3 (triméthyl-2,3,5-hexène-2).
 Déshydratation du triméthyl-2,4,6-heptanol-3 (triméthyl-2,4,6-heptène-3).
 Déshydratation du triméthyl-2,4,7-octanol-4 (triméthyl-2,4,7-octène-4).

FIG. 11. — Positions et intensités des bandes infrarouges de carbures éthyléniques substitués avec trois groupements méthyle.

d'hydrogène jouent un rôle important. Par suite, il n'est pas étonnant que les fréquences de ces vibrations se montrent peu influencées par le reste de la molécule, ce qui explique la fixité de ces bandes à travers une suite homologue de carbures, comme nous l'avons constaté expérimentalement.

2° Dans les études précédentes sur des alcools saturés aliphatiques, nous avons pu montrer que, dans la région spectrale 8,5-15 μ (1175-660 cm^{-1} environ) les groupements CH_2 , ou CH , et CH_3 , ainsi que le groupement OH , pouvaient, en première approximation, être considérés comme des masses uniques. Il résultait de cette simplification une réduction extrêmement importante du nombre des vibrations. *Pour des dérivés possédant une « double liaison », d'après ce qui précède, il semble bien qu'on ne puisse plus raisonner ainsi. Des vibrations de déformation, planes ou gauches, dans lesquelles les atomes d'hydrogène jouent un rôle important, se placent, en effet, vers des fréquences inférieures à 1175 cm^{-1} .*

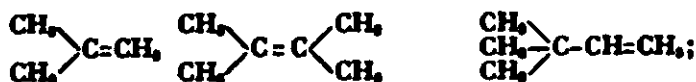
3° Nous avons indiqué que les carbures éthyléniques à chaîne droite à partir de 4 atomes de carbone et, pour des chaînes ramifiées, à partir de 5 atomes de carbone pouvaient exister sous deux formes moléculaires. Il faut ici s'entendre sur le sens de cette interprétation. On sait que beaucoup de carbures éthyléniques présentent l'isomérisie *cis-trans*, bien connue (pentène-2, hexène-2, etc.). Pour reconnaître l'existence de ces deux isomères, séparés ou non par les méthodes chimiques habituelles, il ne se trouve pas actuellement de meilleur moyen que d'étudier les spectres Raman dans la région de 1650 cm^{-1} . Ainsi que l'ont montré de nombreux auteurs, la fréquence du carbure *cis* diffère de celle du carbure *trans* d'une quantité supérieure aux erreurs expérimentales.

Pour les isomères *cis-trans*, quoique les exemples restent encore assez peu nombreux jusqu'à présent, il semble que dans l'ensemble du spectre il existe des différences sensibles entre les deux formes géométriques.

Mais, pour un certain nombre de composés éthyléniques, par exemple pour les composés allyliques, nous avons montré que la complexité du spectre indiquait l'existence probable de deux formes moléculaires, quoique l'isomérisie *cis-trans* ne soit pas possible. Aussi est-on conduit à envisager une autre isomérisie, celle que l'on obtient en appliquant le principe de la rotation libre. Si certains groupements ou certaines parties de la molécule pouvaient occuper par rapport au reste de l'édifice, une infinité de positions, on observerait dans les spectres d'absorption ou de diffusion, des zones larges, dans lesquelles il n'y aurait pas de maximum bien défini. Or, l'expérience montre que, sauf dans des cas exceptionnels, les bandes infrarouges ou les raies Raman se présentent comme assez nettes. Elles s'étendent sur quelques cm^{-1} , alors que, dans le cas d'une infinité de positions possibles, elles couvriraient des dizaines de cm^{-1} . On est donc conduit à admettre l'existence de la rotation libre avec seulement un nombre restreint de positions privilégiées, c'est-à-dire pratiquement 2 (quelquefois 3) formes moléculaires distinctes, et non pas un nombre croissant avec le nombre des atomes de carbone compris dans la molécule.

Si l'on n'admet pas la possibilité de l'existence de plusieurs formes moléculaires (2 ou 3 au plus), il devient très difficile d'expliquer la présence, dans beaucoup de cas, d'une grande partie des raies Raman ou des bandes infrarouges observées. Leur nombre, en effet, dépasse souvent de beaucoup celui que permet de prévoir une seule forme moléculaire. Cette « isomérisie de configuration » semble exister dans de nombreux cas, bien que jusqu'à présent, les méthodes chimiques n'aient pas permis la séparation des isomères : leurs constantes physiques doivent d'ailleurs se présenter comme fort peu différentes, et ce n'est qu'avec des méthodes mettant en jeu des phénomènes moléculaires (absorption infrarouge ou effet Raman) que l'on peut espérer mettre leur existence en évidence.

Il faut seulement remarquer, qu'avec certains carbures, on ne peut attendre qu'une seule forme moléculaire, ce qui doit se traduire par une simplification considérable du spectre relativement aux autres isomères. Ainsi avec les carbures suivants :



la rotation libre ne conduit qu'à une seule forme moléculaire, alors que les carbures isomères :



par exemple, peuvent posséder deux formes (les deux premiers, en outre, donnent lieu à l'isomérisie *cis-trans*).

Nous ne pouvons pas développer les autres arguments qui militent en faveur de l'hypothèse de la pluralité des configurations moléculaires, mais nous indiquerons que celle-ci est en excellent accord avec les déductions concernant l'interdiction

de certaines vibrations dans le cas de molécules à degré élevé de symétrie. Souvent, en effet, parmi les deux formes moléculaires que l'on prévoit, l'une d'elles correspond à une symétrie plus élevée que l'autre, c'est-à-dire que, dans les spectres infrarouges et Raman, doit s'établir une alternance, qui n'existe pas pour l'autre forme, et qui disparaît effectivement quand des conditions de substitution viennent détruire cette symétrie (8).

Dans l'état actuel de nos connaissances et en attendant de nouvelles déterminations, non seulement sur des carbures éthyléniques, mais aussi sur des composés analogues (alcools, nitriles, chlorures, bromures, iodures) effectuées sur un intervalle spectral plus étendu et aussi à l'aide des spectres de diffusion, nous ne pouvons indiquer la possibilité de deux formes moléculaires (autres que celles que donne l'isométrie géométrique) que comme une hypothèse séduisante et bien adaptée à l'interprétation des résultats expérimentaux. Comme nous l'avons indiqué par ailleurs, plusieurs auteurs en font également état pour expliquer leurs déterminations spectrales.

Conclusion.

La méthode spectroscopique infrarouge constitue un procédé de choix pour l'examen du degré de pureté des carbures éthyléniques.

1° L'étude de la région comprise entre 880 et 1000 cm^{-1} , est, en accord avec des recherches précédentes, extrêmement utile pour déterminer la position de la double liaison et pour connaître, en particulier, si elle est fixée ou non sur un atome de carbone tertiaire. La région de 720 à 780 cm^{-1} se montre apte à donner des renseignements sur l'existence des ramifications de la chaîne carbonée.

2° Entre 750 et 1175 cm^{-1} , les bandes d'absorption de tous les carbures éthyléniques étudiés, correspondent à des vibrations de la chaîne carbonée, auxquelles participe la double liaison, sans qu'il s'agisse, à proprement parler, de vibrations $\text{C}=\text{C}$; mais, en outre, nous devons attirer l'attention sur l'existence de vibrations, de déformation gauches ou planes, dans lesquelles les atomes d'hydrogène jouent un rôle important. Il existe donc une différence capitale relativement aux carbures saturés correspondant au même squelette carboné, puisque, avec les termes non saturés, nous ne pouvons plus considérer les groupements CH_2 , CH , ou CH comme des masses uniques. Il en résulte un changement complet dans l'aspect du spectre.

Nous remercions MM. les professeurs A. Cotton et J. Cabannes, directeurs du Laboratoire des Recherches physiques, à la Sorbonne, d'avoir bien voulu s'intéresser à nos recherches et mettre à notre disposition les moyens d'expérimentation nécessaires. Les carbures ont été préparés aux Laboratoires de Chimie de la Faculté des Sciences de Dijon, et nous exprimons notre gratitude à leurs directeurs MM. A. Meyer et V. Lombard. Nous adressons aussi nos remerciements à M^{me} F. Douvillé et à M^{lle} A. Delay, qui nous ont aidés dans l'obtention des spectres.

- (1) J. LECOMTE, *Thèse*, Paris, 1924. — (2) D. WILLIAMS, *Physics*, 1936, 7, 399-402. — (3) C. F. KETTERING et W. W. SLEATOR, *Physics*, 1923, 4, 35-49. — (4) P. LAMBERT et J. LECOMTE, *Annales Comb. Ilq.*, n° 6, 1931, p. 1001-1084; *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* (Paris, Gauthier-Villars), 1933, n° 34 et 1939, n° 142. — (5) P. LAMBERT et J. LECOMTE, *l. c. et C. R. Acad. Sci.*, 1938, 208, 1007. — (6) R. DELABY et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 738-759, 1007-1024; J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sci.*, 1936, 208, 1501. — (7) A. ANDANT, P. LAMBERT et J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sci.*, 1935, 201, 391. — (8) J. LECOMTE et H. C. CHENG, *C. R. Acad. Sci.*, 1935, 201, 50; *J. de phys.*, 1935, 8, 447-485; J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sci.*, 1936, 202, 1918; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Ann. phys.*, 1938, 10, 503-582, etc. — (9) M. TUOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1940, 211, 561. — (10) M. TUOT, *C. R. Acad. Sci.*, 1933, 197, 1434. — (11) A. J. WELLS et E. B. WILSON Jr., *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 319-322. — (12) J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sci.*, 1933, 198, 1011; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *C. R. Acad. Sci.*, 1929, 189, 155; *Ann. phys.*, 1932, 18, 331-390, etc. — (13) L. KAHOVEC et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Chem. B.*, 1940, 48, 165-180. — (14) G. EMSCHWILLER et J. LECOMTE, *J. de phys.*, 1937, 8, 130-144. — (15) T. Y. WU, *Phys. Rev.*, 1934, 48, 465-469. — (16) J. LECOMTE, *J. de phys.*, 1942, 3, 193-200; *C. R. Acad. Sci.*, 1942, 214, 1000-1002. — (17) F. TRENKLER, *Phys. Zts.*, 1935, 88, 423-432. — (18) D. PRICE, *J. chem. Phys.*, 1941, 9, 725-726.

Sorbonne, Laboratoire des Recherches physiques. Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Dijon.

N° 76. — Considérations empiriques et théoriques sur les spectres d'absorption infrarouges d'alcools saturés aliphatiques secondaires ou tertiaires; par MM. Marcel TUOT et Jean LECOMTE (1.3.43).

Nous donnons, entre les longueurs d'onde de 6,5 et 15 μ environ (1550 à 650 cm^{-1} environ) les spectres d'absorption d'une trentaine d'alcools secondaires et d'une vingtaine d'alcools tertiaires, saturés, appartenant à la série aliphatique, qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été mesurés. Nous montrons qu'il existe une liaison étroite entre la structure moléculaire de ces composés et leur spectre d'absorption infrarouge. Cette méthode permet d'obtenir d'intéressants renseignements utilisables au point de vue analytique.

I. — *Rappel de résultats antérieurs.*

Alors que les études systématiques sur les alcools saturés aliphatiques sont très nombreuses entre le visible et des longueurs d'onde de $3\ \mu$ environ, celles qui se placent dans notre zone d'étude ($6,5\text{--}15\ \mu$) restent limitées aux travaux de Coblentz, Weniger et J. Lecomte. Le premier (1) a donné, dès 1905, les spectres de l'éthanol et du triacontanol, et, le second, ceux de 11 alcools allant du méthanol à l'octanol (2). Enfin, le dernier a repris l'examen d'une trentaine d'alcools, saturés aliphatiques, dont seulement une vingtaine de spectres ont été publiés (3). Signalons, en outre, quelques données isolées, comme des longueurs d'onde étalon pour l'éthanol et l'isopentanol, suivant Shearin et Plyler (4). Nous mentionnerons seulement pour mémoire les recherches de Borden et Barker (5) sur le méthanol à l'état de vapeur (avec une très grande dispersion) et celles de Titeica (6) sur l'éthanol à l'état vapeur.

Le résultat général est que les alcools saturés aliphatiques se présentent comme des corps très absorbants, puisque des épaisseurs de l'ordre de $0,01\ \text{mm}$ suffisent pour obtenir un spectre complet.

Isomérisie suivant le degré de la fonction alcool. — Rappelons que, selon W. Weniger et J. Lecomte, on peut distinguer empiriquement le degré de la fonction alcool, en se reportant au tableau suivant :

	Région de $6,5\ \text{à}\ 8\ \mu$	Région de $8\ \text{à}\ 10\ \mu$
Alcools primaires	Deux bandes intenses vers $6,9\ \text{et}\ 7,3\ \mu$	Une très forte bande vers $9,6\ \text{et}\ 9,8\ \mu$
Alcools secondaires.....	Trois bandes fortes vers $6,9; 7,8\ \text{et}\ 7,9\ \mu$	Une forte bande vers $9,0\text{--}9,1\ \mu$
Alcools tertiaires.....	Trois fortes bandes vers $6,9; 7,8\ \text{et}\ 7,9\ \mu$	Une forte bande vers $8,5\text{--}8,75\ \mu$

Ces distinctions s'observent le plus facilement avec une dispersion équivalente à celle d'un prisme de sel gemme à 60° dans la région de $8,5\ \text{à}\ 10\ \mu$, et d'un prisme de fluorine à 60° , dans celle de $6,5\ \text{à}\ 8\ \mu$ (la dispersion d'un prisme de sel gemme à 60° , dans cette dernière région, se montre un peu faible).

Isomérisie suivant la forme de la chaîne carbonée. — Des alcools isomères, de même degré, mais possédant des chaînes carbonées différentes, donnent lieu, en dehors des bandes caractéristiques du degré de la fonction alcool, à des spectres nettement différenciés (pentanol-1; méthyl-2-butanol-1; méthyl-2-butanol-4, par exemple). Les particularités propres à chaque composé, sont surtout visibles dans la partie du spectre situé au delà de $10\ \mu$.

Homologie (d'alcools de même degré). — Pour connaître le degré de ramification de la chaîne carbonée, on peut utiliser, avec succès, la région comprise entre $12,5\ \text{et}\ 14\ \mu$. En effet, dans cette région se situent généralement une ou deux bandes, dont les positions et les intensités sont en rapport avec la longueur de la chaîne carbonée, sans ramification ni substitution.

Quand la longueur ainsi définie comprend 4 atomes de carbone, il existe une bande forte vers $735\text{--}740\ \text{cm}^{-1}$. Celle-ci se déplace vers de plus basses fréquences pour tendre asymptotiquement vers $715\ \text{cm}^{-1}$, à mesure que croît le nombre des atomes de carbone de cette chaîne. L'apparition d'une bande bien marquée, vers $720\ \text{cm}^{-1}$ indique qu'il existe, dans la molécule, une chaîne d'au moins 5 atomes de carbone sans ramifications. Avec l'augmentation du nombre des ramifications l'intensité de cette bande décroît, tandis que sa fréquence augmente.

II. — *Résultats expérimentaux.*

Pour tout ce qui concerne la technique expérimentale, nous renverrons aux publications de l'un de nous (7). Indiquons seulement qu'en raison de la faible dispersion, entre $6,5\ \text{et}\ 8\ \mu$, $1.530\ \text{à}\ 1250\ \text{cm}^{-1}$ environ du spectromètre utilisé, les résultats ne sont donnés, dans cette région, qu'à titre indicatif : avec une plus grande dispersion, la bande vers $7,4\ \mu$, environ, qui apparaît souvent très forte, aurait eu probablement plusieurs composantes.

Comme dans les précédents travaux cités, une épaisseur de liquide de $0,01\ \text{mm}$ conduit aux meilleurs résultats. Il suffit ainsi, avec les alcools, de quantités de produits extrêmement faibles pour obtenir un spectre complet et utilisable à des fins analytiques.

La plupart des substances, que nous avons examinées, proviennent des préparations de l'un de nous. Pour les méthodes utilisées et les constantes physiques, on se reportera à des publications antérieures (12). Cinq alcools ont été obtenus par M. Maman et seront étudiés dans un autre article. Deux termes proviennent du Laboratoire de M. Marquis, où ils ont été préparés sous la direction de M. Rumpf, et plusieurs autres du Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne, où M^{lle} Mon-

tagne nous les a confiés. Enfin, il nous a paru plus intéressant de grouper dans les tableaux un certain nombre de spectres, les uns inédits et les autres déjà publiés que l'un de nous avait enregistrés antérieurement : de cette manière, on arrive à présenter des séries groupant un nombre suffisant de termes.

Positions des bandes d'absorption. — Nous donnons les positions des bandes en fréquences (cm^{-1}) pour permettre les comparaisons avec l'effet Raman.

Alcools secondaires.

- C_4
Butanol-2. — 766 (m) 812 (m) 908 (F) 984 (F) 1024 (aF) 1104 (F).
- C_5
Pentanol-3. — 773 (f) 896 (F) 965 (F) 1042 (f) 1145 (F) 1294 (f) 1849 (F).
Méthyl-2-butanol-3. — 780 (f) 876 (F) 924 (F) 1016 (TF) 1069 (F) 1298 (f) 1848 (F).
- C_6
Hexanol-2. — 724 (m) 781 (m) 886 (aF) 878 (f) 980 (F) 1020 (F) 1043 (m) 1103 (F) (1828, 1875) (F).
Hexanol-3. — 780 (f) 768 (f) 837 (aF) 887 (aF) 958 (F) 971 (F) 1046 (f) 1104 (F) 1257 (f) 1856 (F).
Méthyl-2-pentanol-3. — 756 (f) 793 (f) 813 (f) 869 (aF) 957 (F) 1051 (F) 1079 (F) 1269 (f) 1871 (F).
Méthyl-2-pentanol-4. — 829 (F) 862 (m) 930 (F) 971 (f) 1029 (f) 1128 (aF) 1900 (af).
- C_7
Heptanol-4. — 731 (aF) 812 (aF) 831 (aF) 898 (aF) 919 (F) 1067 (f) 1118 (F) 1158 (m) 1850 (F).
Méthyl-2-hexanol-3. — 729 (f) 777 (f) 850 (F) 887 (f) 973 (F) 1057 (f) 1109 (f) 1854 (f) 1404 (F).
Méthyl-2-hexanol-4. — 767 (f) 834 (F) 896 (f) 952 (F) 1004 (aF) 1057 (m) 1112 (F) 1176 (f) 1348 (F).
Méthyl-2-hexanol-5. — 755 (f) 804 (aF) 841 (F) 929 (F) 1062 (F) 1109 (aF) 1341 (F).
Méthyl-3-hexanol-4. — 769 (f) 860 (f) 956 (F) 1090 (F) 1278 (f) 1856 (F).
Diméthyl-2.4-pentanol-3. — 786 (aF) 841 (F) 911 (F) 968 (F) 1094 (F) 1246 (f) 1834 (F).
- C_8
Octanol-4. — 785 (f) 784 (f) 886 (m) 942 (f) 1003 (F) 1052 (m) 1112 (aF) 1192 (f) 1367 (F).
Méthyl-2-heptanol-3. — 722 (f) 782 (f) 871 (m) 920 (m) 990 (F) 1028 (f) 1093 (aF) 1267 (f) 1856 (F).
Méthyl-2-heptanol-4. — 730 (f) 884 (F) 896 (f) 949 (F) 1003 (aF) 1114 (aF) 1228 (f) 1353 (F).
Diméthyl-2.2-hexanol-3. — 742 (f) 769 (f) 794 (f) 844 (F) 893 (F) 979 (F) 1076 (F) 1191 (F) 1884 (F).
Diméthyl-2.5-hexanol-3. — 760 (f) 793 (f) 884 (aF) 930 (f) 965 (F) 1020 (f) 1095 (aF) 1287 (f) 1281 (f) 1349 (F).
Diméthyl-3.3-hexanol-4 (1). — 781 (f) 810 (f) 873 (f) 954 (f) 1066 (F) 1189 (F) 1349 (F).
Triméthyl-2.2.4-pentanol-3. — 755 (F) 804 (m) 886 (m) 929 (f) 974 (F) 1021 (f) 1006 (F) 1158 (F) 1206 (f) 1302 (F).
- C_9
Nonanol-3. — 718 (f) 778 (m) 851 (aF) 960 (F) 1082 (F) 1098 (m) 1240 (f) 1856 (F). 878 (F).
Méthyl-2-octanol-4. — 726 (f) 778 (aF) 830 (F) 893 (f) 949 (f) 1008 (F) 1119 (F) 1840 (F).
Méthyl-2-octanol-5. — 742 (f) 842 (aF) 896 (m) 1005 (F) 1054 (f) 1109 (aF) 1349 (F).
Diméthyl-2.6-heptanol-3. — 722 (f) 791 (f) 885 (m) 885 (F) 920 (f) 1009 (F) 1104 (f) 1268 (f) 1841 (F).
Diméthyl-2.6-heptanol-4. — 764 (f) 793 (f) 881 (F) 946 (F) 1021 (F) 1128 (m) 1239 (m) 1841 (F).
- C_{10}
Diméthyl-2.7-octanol-4. — 764 (f) 830 (F) 894 (f) 921 (f) 944 (f) 1024 (F) 1124 (f). 1849 (F).

Alcools tertiaires (2)

- C_8
Méthyl-3-pentanol-3. — 708 (f) 775 (m) 901 (F) 968 (F) 1032 (f) 1145 (F) 1281 (f) (1317, 1856) (F).
Diméthyl-2.3-butanol-2. — 855 (F) 929 (F) 948 (F) 1095 (F) 1166 (F) 1341 (aF) 1420 (F).
- C_9
Méthyl-2-hexanol-2. — 720 (m) 754 (m) 776 (f) 900 (F) 950 (aF) 1069 (aF) 1157 (F) 1856 (F).
Méthyl-3-hexanol-3. — 743 (m) 788 (f) 855 (F) 909 (F) 938 (f) 989 (F) 1046 (m) 1140 (F) 1268 (f).

(1) Le spectre de ce produit est défectueux probablement par suite de la présence de traces d'eau.

(2) Un certain nombre de ces alcools a déjà été indiqué dans une note aux Comptes rendus (8) : nous donnons ici l'ensemble des fréquences, afin de permettre une interprétation de la totalité des alcools.

C_7

Ethyl-3-hexanol-8. — 734 (m) 775 (m) 793 (f) 851 (F) 946 (F) 1024 (aF) 1077 (f) 1144 (F) 1270 (f).

Méthyl-8-heptanol-3. — 721 (aF) 740 (f) 778 (aF) 886 (F) 916 (F) 988 (F) 1063 (f) 1145 (F) 1272 (f).

Diméthyl-2.4-hexanol-4. — 745 (f) 782 (f) 856 (aF) 915 (F) 962 (F) 998 (F) 1057 (f) 1080 (f) 1142 (F) 1257 (f) 1849 (F) 1456 (f).

Diméthyl-2.5-hexanol-2. — 760 (f) 831 (f) 906 (F) 972 (f) 1076 (F) 1149 (F) 1856 (F) 1453 (f).

Triméthyl-2.3.3-pentanol-2. — 717 (f) 765 (aF) 814 (F) 882 (F) 939 (F) 991 (f) 1131 (F) 1341 (F).

Triméthyl-2.2.3-pentanol-8. — 675 (aF) (791, 797) (aF) 822 (f) 911 (F) 979 (F) 1028 (f) 1109 (F) (1322, 1365) (F).

 C_8

Diméthyl-2.4-heptanol-4. — 743 (f) 768 (f) 878 (f) 859 (aF) 989 (F) 1008 (m) 1069 (f) 1145 (F) 1243 (f) 1356 (F) 1446 (f).

Diméthyl-2.5-heptanol-5. — 728 (m) 787 (f) 824 (f) 892 (F) 926 (F) 998 (F) 1085 (f) 1142 (F) 1356 (F) 1440 (f).

Triméthyl-2.3.5-hexanol-3. — 729 (f) 812 (f) 856 (m) 918 (F) 967 (f) 1009 (F) 1065 (f) 1141 (F) 1237 (f) 1362 (F) 1446 (f).

 C_{10}

Diméthyl-2.4-octanol-4. — 728 (f) 764 (f) 837 (f) 862 (aF) 889 (F) 939 (F) 1012 (F) 1069 (aF) 1145 (F) 1240 (f) 1358 (F) 1448 (f).

Triméthyl-2.4.6-heptanol-4. — 766 (f) 825 (f) 862 (aF) 924 (F) 965 (f) 1020 (F) 1076 (m) 1149 (F) 1237 (f) 1350 (F) 1446 (f).

 C_{11}

Triméthyl-2.4.7-octanol-4. — 754 (f) 807 (m) 858 (m) 904 (F) 987 (F) 1024 (F) 1073 (m) 1141 (F) 1245 (f) 1841 (F) 1457 (f).

Ethyl-5-nonanol-5. — 724 (m) 778 (aF) 892 (F) 953 (F) 1076 (f) 1141 (f) 1277 (f) 1841 (F)

III. — Etude de la position des bandes d'absorption.

a) *Bandes caractéristiques du degré de la fonction alcool.* — Nous examinerons d'abord comment les résultats actuels s'accordent avec des distinctions, données plus haut, pour les différents degrés de la fonction alcool.

Pour les alcools secondaires, allant de C_7 à C_{11} , on retrouve bien la bande caractéristique des alcools secondaires, vers 9μ en moyenne. Elle est cependant relativement peu marquée avec certains termes, et, dans l'ensemble, moins intense que pour d'autres dérivés moins ramifiés étudiés précédemment. La région de $6,5$ à 8μ est généralement trop mal résolue dans nos spectres pour que l'on puisse en tirer des conclusions. Néanmoins, *il ne peut subsister aucun doute qu'il s'agit uniquement d'alcools secondaires.*

Pour les 17 alcools tertiaires, la régularité de la bande caractéristique de ces alcools vers $8,75 \mu$ (soit vers 1.145 cm^{-1}) peut être considérée comme parfaite, sauf pour trois termes très ramifiés. Également, entre $6,5$ et 8μ , autant qu'on peut le voir avec notre dispersion un peu faible, il y a accord avec les prévisions. *Par conséquent, il s'agit bien, pour les produits étudiés, d'alcools tertiaires, à l'exclusion d'alcools secondaires ou primaires.*

Inversement, dans l'ensemble, *les présentes déterminations confirment la possibilité de déterminer, au moyen du spectre infrarouge, si un alcool saturé aliphatique est primaire, secondaire ou tertiaire.*

Il faut noter seulement que ces considérations empiriques ne sont pas, dès lors, d'une précision rigoureuse. Avec certains termes très ramifiés, nous observons parfois un déplacement notable des bandes caractéristiques vers de plus grandes longueurs d'onde, par suite de l'influence de ces chaînes très ramifiées sur la fonction alcool voisine. Cet effet sera examiné de plus près dans la partie théorique.

b) *Distinction des isomères.* — Conformément à ce que l'on pouvait attendre, la distinction des isomères, possédant le même degré de la fonction alcool, mais différant par la forme de la chaîne carbonée, est toujours possible. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer entre eux les spectres des alcools secondaires de notre travail (2 pentanols, 4 hexanols, 6 heptanols, 7 octanols, 5 nonanols) ou des alcools tertiaires (2 hexanols, 2 heptanols, 6 octanols, 3 nonanols, 2 décanols et 2 undécanol). Nous donnons, dans les figures 1 et 2, le diméthyl-2.4-heptanol-4, le diméthyl-2.5-heptanol-5 et le triméthyl-2.3.5-hexanol-3 d'une part, et le méthyl-2-heptanol-3 et le méthyl-2-heptanol-4, d'autre part. Entre ces deux derniers produits, il n'y a que le déplacement de la fonction alcoolique d'un groupement CH_3 , et cependant les différences spectrales apparaissent considérables. Elles restent d'ailleurs assez prononcées entre les trois alcools tertiaires. Dans la figure 2, les discontinuités du tracé proviennent du changement dans la largeur de la fente, nécessité par la distribution spectrale dans l'énergie de la source.

Si les alcools étudiés étaient des mélanges d'isomères, d'une part, les bandes d'absorp-

tion apparaîtraient comme larges et floues et, d'autre part, les régularités, que nous signalons plus loin, pour des alcools de même structure, ne se produiraient pas;

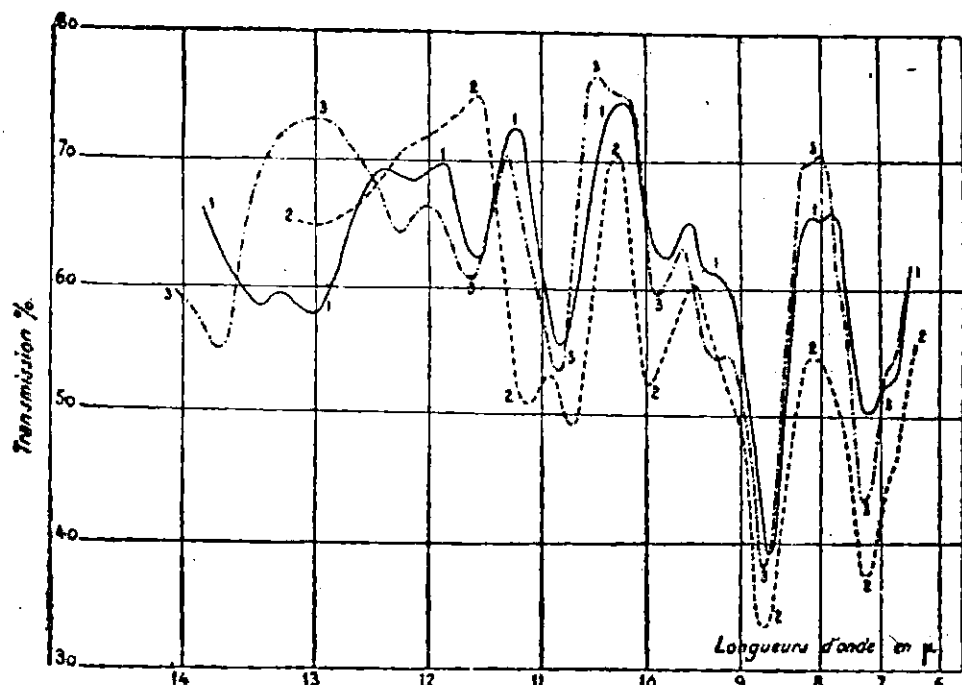


FIG. 1. — Transmission du diméthyl-2.4-heptanol-4 (courbe 1), du diméthyl-2.5-heptanol-5 (courbe 2) et du triméthyl-2.3.5-hexanol-3 (courbe 3), sous 0,01 mm.

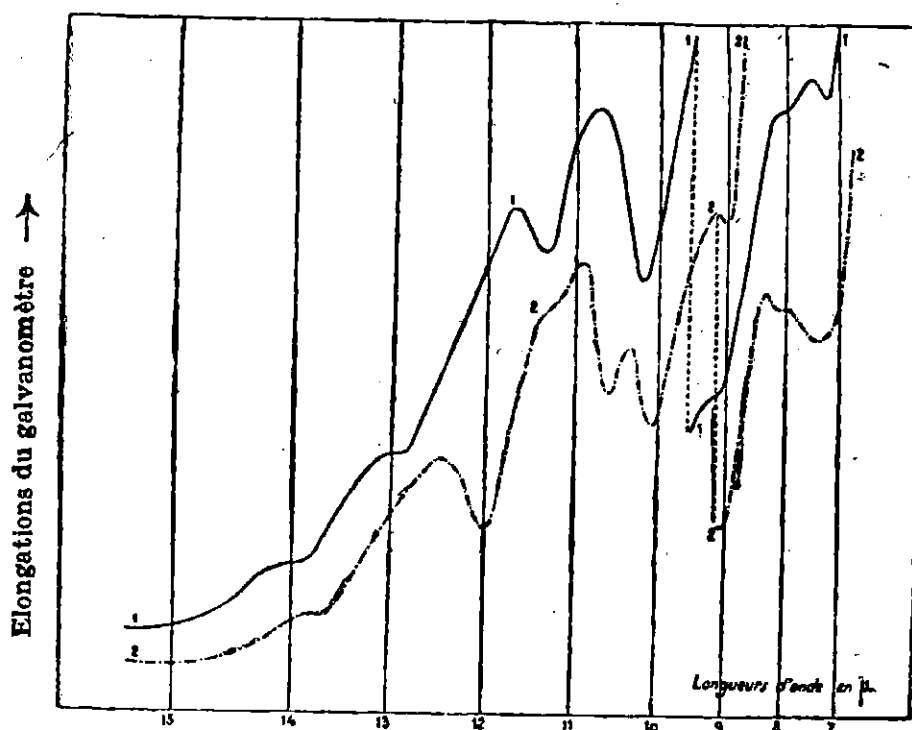


FIG. 2. — Enregistrement direct des spectres du méthyl-2-heptanol-3 (courbe 1) et du méthyl-2-heptanol-4 (sous 0,01 mm).

c) *Etude du degré de ramification de la chaîne carbonée.* — Nous utiliserons, comme nous l'avons indiqué, la région comprise entre les fréquences de 715 et 800 cm^{-1} ($13,98$ à $12,50\text{ }\mu$ environ). Nous donnons, dans le tableau I, la position des maxima correspondants.

On peut déduire de ce tableau une position approximative de la dernière bande, suivant la longueur de la chaîne sans ramifications. Lorsque celle-ci est très ramifiée et qu'il n'y a plus que des groupements méthyle remplissant cette condition, on n'observe plus de bande pour des fréquences inférieures à 780 cm^{-1} . Voici les positions approximatives pour les autres groupements :

Éthyle	770 cm^{-1}
Propyle.....	730
Butyle	724
Hexyle.....	718

Ces résultats apparaissent en parfait accord avec la courbe, qu'avait donné l'un de nous dans le traité de Chimie organique (Grignard et Baud), t. II, pour le déplacement de la même bande dans les alcools aliphatiques primaires non ramifiés. Lorsque l'on augmente le nombre des atomes de carbone au delà de 6, la variation dans la position de cette bande devient très faible, exactement comme si la courbe représentant cette position en fonction du nombre d'atomes de carbone possédait une asymptote vers 716 ou 715 cm^{-1} .

Lorsque l'on veut essayer d'étendre les mêmes constatations aux radicaux ramifiés, l'accord est beaucoup moins bon, et il semble plutôt qualitatif que quantitatif (tableaux I et II). Nous reviendrons un peu plus loin sur la question.

Isopropyle.....	vers 785 cm^{-1}
Isobutyle.....	vers 765
Butyle secondaire	vers 770
Isopentyle	vers 760

Ce qui précède montre que, généralement, pour une même forme de molécule, la dernière bande est située à des fréquences d'autant plus élevées que la chaîne carbonée possède moins d'atomes de carbone sans ramifications. D'autre part, pour la dernière bande observée, en comparant entre elles, non plus les positions, mais les intensités des maxima, correspondant à des alcools de même degré, on constate qu'elles sont d'autant plus prononcées que la chaîne est moins ramifiée.

Inversement, si, dans un spectre, on trouve la dernière bande observable vers 750 cm^{-1} ou au-dessus, on peut dire qu'il s'agit d'un alcool très ramifié (ne possédant pas de chaîne carbonée sans ramifications de plus de 3 ou 4 atomes de carbone).

Lorsque la dernière bande apparaît faiblement entre 750 et 720 cm^{-1} , deux hypothèses sont possibles : il s'agit d'un alcool relativement peu ramifié avec une chaîne droite de 4 ou 5 atomes de carbone ou bien nous avons affaire à une chaîne de longueur au moins égale, mais incluse dans une molécule très ramifiée. Le choix entre les deux hypothèses est toujours facile, car le passage de l'une à l'autre implique la considération d'un nombre total d'atomes de carbone très différent.

En résumé : les alcools étudiés présentent, dans la très grande majorité des cas, les caractéristiques spectrales que l'on peut attendre, d'après la formule qui leur est attribuée. Lorsque l'accord semble moins bon, il ne faut pas oublier que ce sont des règles empiriques qui ont été appliquées, et qu'elles sont surtout valables pour des molécules aussi simples que possible.

A la lumière de ce qui précède, on peut reprendre l'étude d'un certain nombre d'alcools tertiaires, qui ont été également préparés aux Laboratoires de Chimie de la Faculté des sciences de Dijon, et dont une partie des spectres avait été publiée antérieurement (8). Nous y joindrons quelques termes qui ont été préparés en dehors de nous.

Les nombres trouvés pour les radicaux ramifiés ou non ramifiés se présentent, d'une manière générale, en accord avec les précédentes conclusions. Pour le 1^{er} terme (terme exceptionnel), nous pensons que l'absence de la bande attendue vers 780-790 cm^{-1} , caractéristique du groupement isopropyle, proviendrait de ce que, en raison du petit nombre d'atomes du composé, ou si l'on préfère de la proximité des différents groupements, nous n'avons plus le droit d'effectuer la décomposition et qu'il faut considérer l'ensemble de la molécule : nous l'examinerons un peu plus loin.

IV. — Etude des vibrations des molécules.

Jusqu'à présent, nous nous sommes occupés, en comparant les spectres des différents alcools étudiés, de montrer à quels résultats, en quelque sorte empiriques, on pouvait aboutir. Nous essaierons maintenant de les rattacher au problème très général des vibrations des molécules.

Étant donné la complexité de la plupart des composés, que nous avons étudiés, il n'est pas possible, dans le cas général, d'identifier chaque bande d'absorption avec une vibration déterminée de la molécule. Nous pouvons seulement donner quelques indications en partant des modèles moléculaires les plus simples, et en raisonnant par analogie pour les autres.

Nous rappelons que, si l'on fait abstraction des plus courtes longueurs d'onde de notre domaine (en-dessous de 8,5 μ environ, soit 1.150 cm^{-1} environ), — pour lesquelles, ainsi que nous l'avons signalé, notre spectromètre ne donne pas de bons résultats — nous n'avons pas à considérer les vibrations internes des groupements

TABLEAU 1.

Nom de l'alcool	Formule	Position des maxima cm ⁻¹	Nombre d'atomes de carbone de la plus longue chaîne sans ramification	Radicaux (sens le groupement (fonctionnel))
Butanol-2	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$	766	3	Éthyle.
Pentanol-2	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	797	4	Propyle.
Pentanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$	778	3	Éthyle.
Hexanol-2	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	724	5	Butyle.
Hexanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	780	4	Propyle.
Heptanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	781	4	Propyle.
Octanol-2	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	719	7	Hexyle.
Octanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	795	5	Butyle.
Nonanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	718	7	Hexyle.
Méthyl-2-butanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_3$ CH ₃	780	2	Méthyle (isopropyle).
Méthyl-2-pentanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	756	3	Éthyle (isopropyle).
Méthyl-2-hexanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	729 777	4	Propyle (isopropyle).
Méthyl-2-hexanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	767	3	Éthyle (isobutyle).
Méthyl-2-hexanol-5	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$ CH ₃	766	4	Isopentyle.
Méthyl-3-hexanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	769	3	Éthyle (méthyl-3-propyle).
Méthyl-2-heptanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	728	4	

Méthyl-2-octanol-4	$\text{CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	720		
Méthyl-2-octanol-5	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	742	4	Propyle (isopentyle).
Diméthyl-2.4-pentanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH-CH}_3$ $\quad \quad \quad \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	786	2	Isopropyle.
Diméthyl-2.2-hexanol-3	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ $\quad $ CH_3	742 769	4	Propyle.
Diméthyl-2.5-hexanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	760 799	3	Isobutyle.
Diméthyl-3.3-hexanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$	781	3	Ethyle.
Triméthyl-2.2.4-pentanol-3	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CHOH-CH-CH}_3$ $\quad $ CH_3	755 804	2	Isopropyle (pseudobutyle).
Diméthyl-2.6-heptanol-3	$\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	722 791	4	Isopentyle.
Diméthyl-2.6-heptanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH-CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	764	3	Isobutyle.
Diméthyl-2.7-octanol-4	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$	764	4	Isopentyle.

TABLEAU II.

Nom de l'alcool	Formule	Position des maxima	Nom des radicaux des chaînes carbonées de la molécule
Diméthyl-2,3-butanol-2.....	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	—	Isopropyle. Méthyle.
Méthyl-3-pentanol-3	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	775	Éthyle.
Méthyl-2-hexanol-2.....	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		Butyle. Méthyle.
Éthyl-3-hexanol-3.....	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	743 788	Propyle. Éthyle.
Éthyl-3-hexanol-3	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	784 775, 793	Propyle. Éthyle.
Méthyl-3-heptanol-3	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $		Butyle. Éthyle.
Diméthyl-2,4-hexanol-4	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	745 793	Isobutyle. Éthyle.
Diméthyl-2,5-hexanol-2	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $		

Triméthyl-2.3.3-pentanol-2.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \text{ CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	765	Diméthyl-3.3-propyle. Méthyle.
Diméthyl-2.4-heptanol-4.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \end{array}$	743 768	Propyle. Isobutyle.
Diméthyl-2.5-heptanol-5.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	728 787	Isopentyle. Éthyle.
Triméthyl-2.3.5-hexanol-3.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	739	Isobutyle. Isopropyle.
Diméthyl-2.4-octanol-4.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	727 784	Butyle. Isobutyle.
Triméthyl-2.4.6-heptanol-4.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	754	Isobutyle.
Éthyl-5-nonanol-5.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	724	Butyle.
Triméthyl-2.4.7-octanol-4.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ CH}_3 \text{ OH} \end{array}$	754	Isopentyle. Isobutyle.

CH_2 , $-\text{CH}_2-$, CH ou OH , et nous pouvons, dès lors, admettre qu'il s'agit de *maxima* uniques. Il résulte naturellement de cette simplification, une réduction fort appréciable du nombre des vibrations, lesquelles représentent alors uniquement la chaîne carbonée et le groupement OH , pris en entier. Par exemple, pour un octanol, la molécule complète donnera $26 \times 3 - 6 = 72$ modes de vibrations fondamentaux, et la considération du modèle réduit : $9 \times 3 - 6 = 21$ vibrations. Alors que, dans la première hypothèse, le problème est, de toute évidence, insoluble, on peut espérer l'aborder dans le second cas.

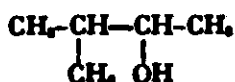
Une méthode, qui a donné les meilleurs résultats depuis de longues années, consiste à étudier les spectres infrarouges (ou Raman) de composés possédant le même squelette carboné, mais avec des substituants de poids atomiques variés.

On étudiera ainsi successivement l'amine, l'alcool, le carbure, le nitrile, le chlorure, le bromure, l'iodure correspondant à un même radical carboné. On prévoit que les bandes d'absorption se déplaceront plus ou moins, suivant les vibrations auxquelles elles correspondent. De cette manière les fréquences propres d'un alcool, par exemple, n'apparaissent plus comme des suites incohérentes de chiffres, mais elles se rattachent à des structures moléculaires déterminées.

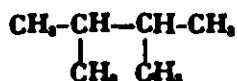
Dans cette comparaison, les groupements CH_2 (CH_2 ou CH), NH_2 , OH se montrent, en première approximation tout au moins, comme sensiblement équivalents. On pourra ainsi comparer entre eux, pour les positions des bandes, mais *non pour leurs intensités*, par exemple les spectres suivants :



mais il faudrait se garder de comprendre dans cette série l'alcool :



qui ne serait comparable qu'avec le carbure :



ou avec le diol :



Nous rappellerons également que, dans le cas de molécules très symétriques possédant un centre de symétrie, par exemple, on observe une alternance entre l'absorption infrarouge et la diffusion. Avec une symétrie moindre, sans qu'il y ait interdiction proprement dite, les bandes d'absorption correspondant aux vibrations symétriques restent généralement plus faibles que celles qui se rattachent aux vibrations antisymétriques. Dans la diffusion, on constate le phénomène inverse.

a) *Application aux alcools secondaires, non ramifiés.* — Dans le but de se représenter les relations qui existent entre les vibrations et les maxima que nous observons, nous partirons de l'étude du propanol-2. Nous reprendrons la comparaison générale qui a été donnée par l'un de nous avec les composés de formule générale : $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$, X représentant un substituant tel que NH_2 , OH , CH_3 , Cl , Br , I , (fig. 3). Une telle molécule peut être assimilée à un modèle à quatre masses vibrantes possédant une structure en Y (les masses des groupements CH_2 , CH ou OH étant considérées comme ponctuelles). Celui-ci possède six modes de vibration distincts, tous actifs dans l'infrarouge et dans l'effet Raman, dont trois d'entre eux se placent dans notre région spectrale (les trois autres possèdent des fréquences plus basses) (fig. 4).

Rappelons rapidement comment peut s'effectuer l'identification des maxima infrarouges et des raies Raman avec des modes de vibration de la molécule : ω_1 représente, en quelque sorte, une vibration entre le groupement (C_2H_5) iso, pris dans son ensemble, vis-à-vis du substituant X. Par conséquent, l'influence de celui-ci doit être beaucoup plus grande que pour les autres modes de vibration. ω_1 est ainsi représenté par la suite, partant vers 820 cm^{-1} , pour les substituants légers, pour aboutir à 490 cm^{-1} pour l'iode. ω_2 et ω_3 correspondent aux vibrations symétrique et antisymétrique du groupement triatomique angulaire (CH_2) - (CH) - (CH_2) avec un déplacement beaucoup plus faible avec X. Ils sont représentés respectivement par les suites $946-875 \text{ cm}^{-1}$ et $1.130-1.008 \text{ cm}^{-1}$, et non par l'attribution inverse, ω_1 donnant une raie Raman polarisée et ω_2 , une raie Raman dépolarisée. ω_2 et ω_3 ,

impliquant une déformation de la molécule, doivent posséder des fréquences beaucoup plus basses, et ne peuvent, par suite, être confondus avec les trois modes de vibration que nous venons d'identifier. ω_1 donne des raies Raman polarisées et ω_2 des raies Raman dépolarisées, ce qui permet une attribution sans ambiguïté de ω_2 à la suite 400-430 cm^{-1} environ, et de ω_1 à la suite 265-370 cm^{-1} . La vibration de déformation gauche ω_3 n'est pas encore bien fixée; elle se place sûrement en dehors de notre région spectrale vers de plus basses fréquences. Il reste un certain

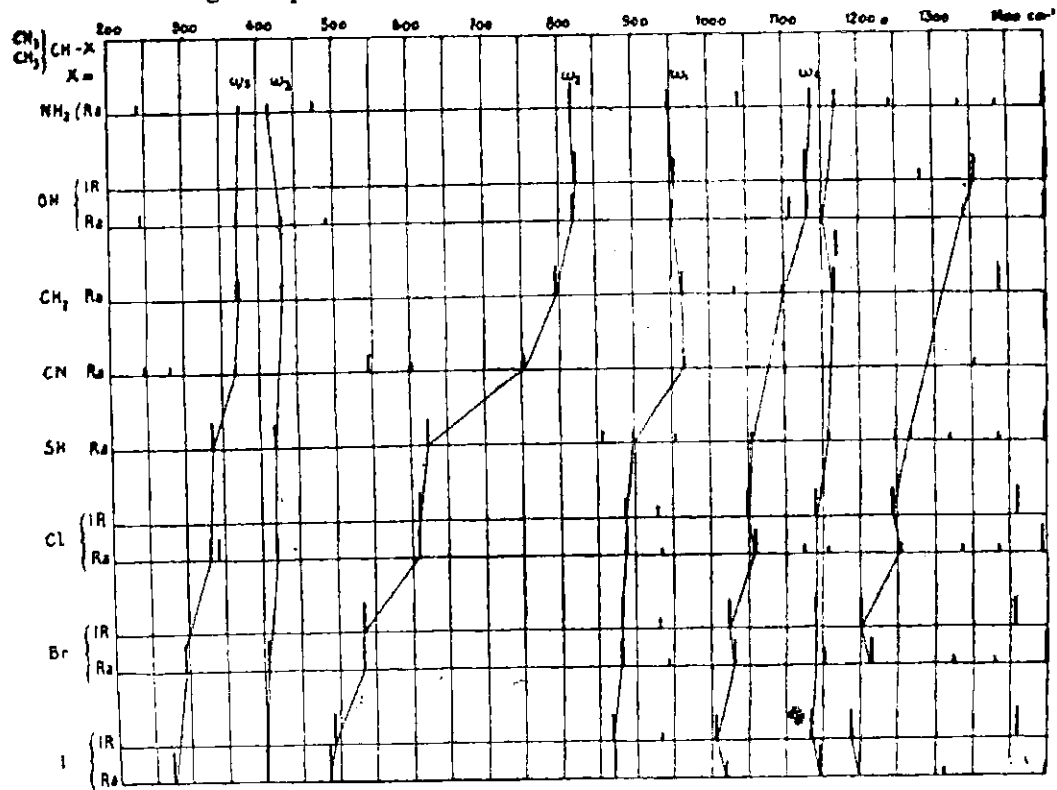


FIG. 3. — Positions et intensités des Raies Raman et des bandes infrarouges de composés isopropyle. (Spectres Raman suivant Kohlrausch et ses élèves et d'autres auteurs, spectres infrarouges suivant J. Lecomte).

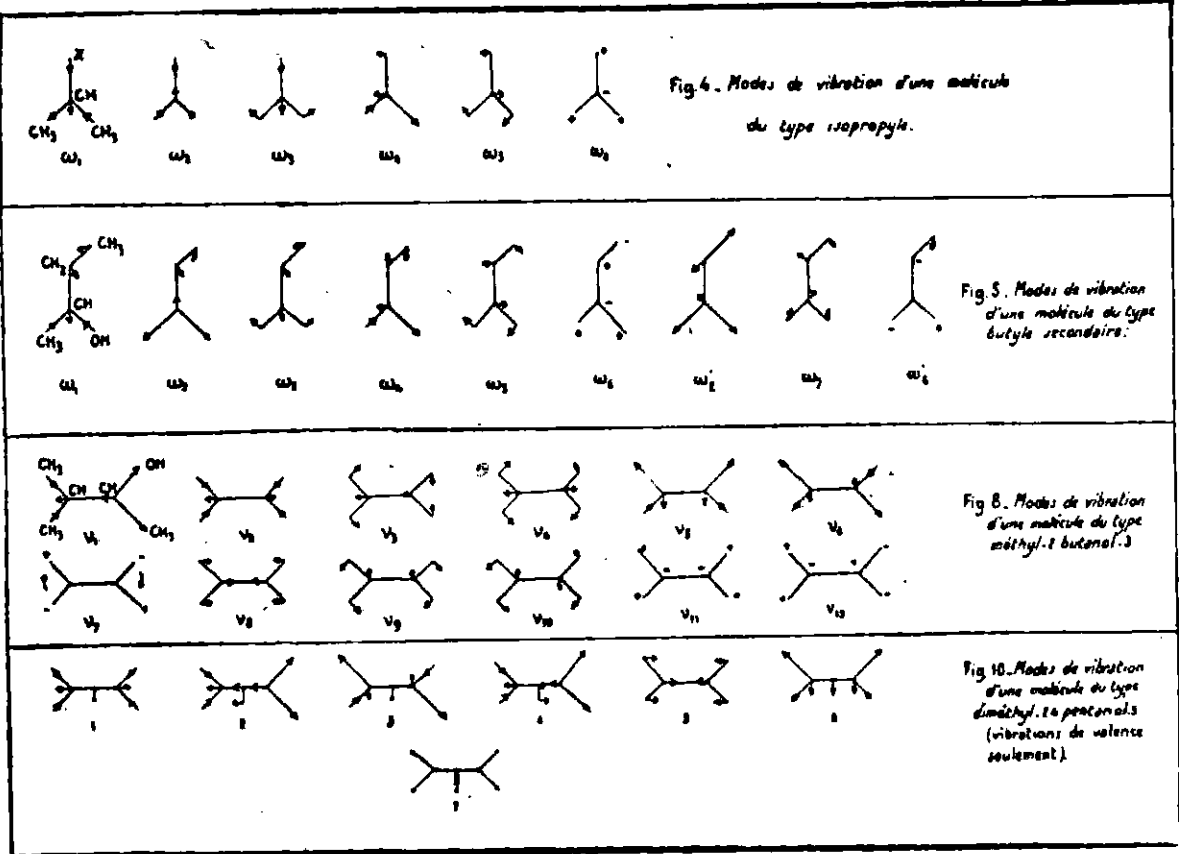


Fig. 4. Modes de vibration d'une molécule du type isopropyle.

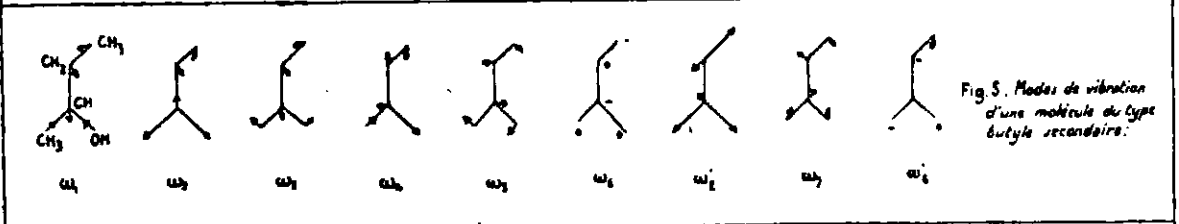


Fig. 5. Modes de vibration d'une molécule du type butyle secondaire.

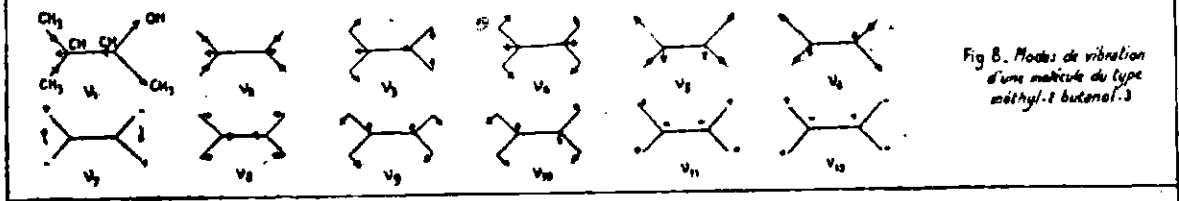


Fig. 6. Modes de vibration d'une molécule du type méthyl-1 butanol-3.

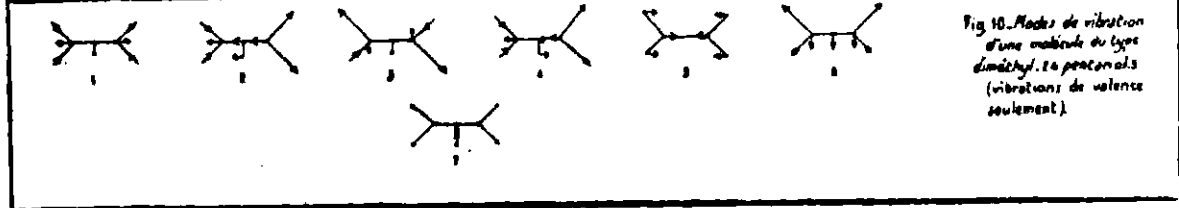


Fig. 7. Modes de vibration d'une molécule du type diméthyl-2-pentanol-3 (vibrations de valence seulement).

nombre de bandes infrarouges et de raies Raman, principalement au-dessus de 1.100 cm^{-1} , qui ne rentrent pas dans cette classification : elles s'expliquent en considérant un modèle moléculaire normal, où les groupements CH_2 , CH et OH ne sont plus traités comme des masses uniques. Cette classification des bandes permet de mettre en évidence les vibrations internes des groupements substitués. Ainsi, si nous reportons le nitroisopropane dans la figure 3, nous trouverions trois vibrations propres caractéristiques de NO_2 qui ne s'accordent pas avec les régularités spectrales précédentes.

Si nous ajoutons un groupement CH_3 , nous arrivons au butanol-2 qui, toujours dans nos hypothèses simplificatrices, présente un modèle moléculaire à 5 masses. Pour nous limiter aux vibrations de valence, qui seules tombent dans notre région, ω_1 et ω_2 restent simples, mais ω_3 donne naissance à 2 vibrations, suivant que le groupement supplémentaire vibre en phase ou non avec le reste de la chaîne carbonée (fig. 5). On constate que le nombre des bandes que l'on peut ainsi prévoir entre 700 et 1.100 cm^{-1} est très inférieur à celui que l'on observe en réalité. Il faut admettre qu'il existe deux formes moléculaires en équilibre. On peut facilement les concevoir en considérant la libre rotation du groupement CH_3 . La comparaison avec les composés de la forme $\text{CH}_3\text{-CH(X)-CH}_2\text{-CH}_3$ (X représentant un des substi-

tuants précédemment indiqués) conduit à la même conclusion de l'existence de deux formes moléculaires (fig. 6).

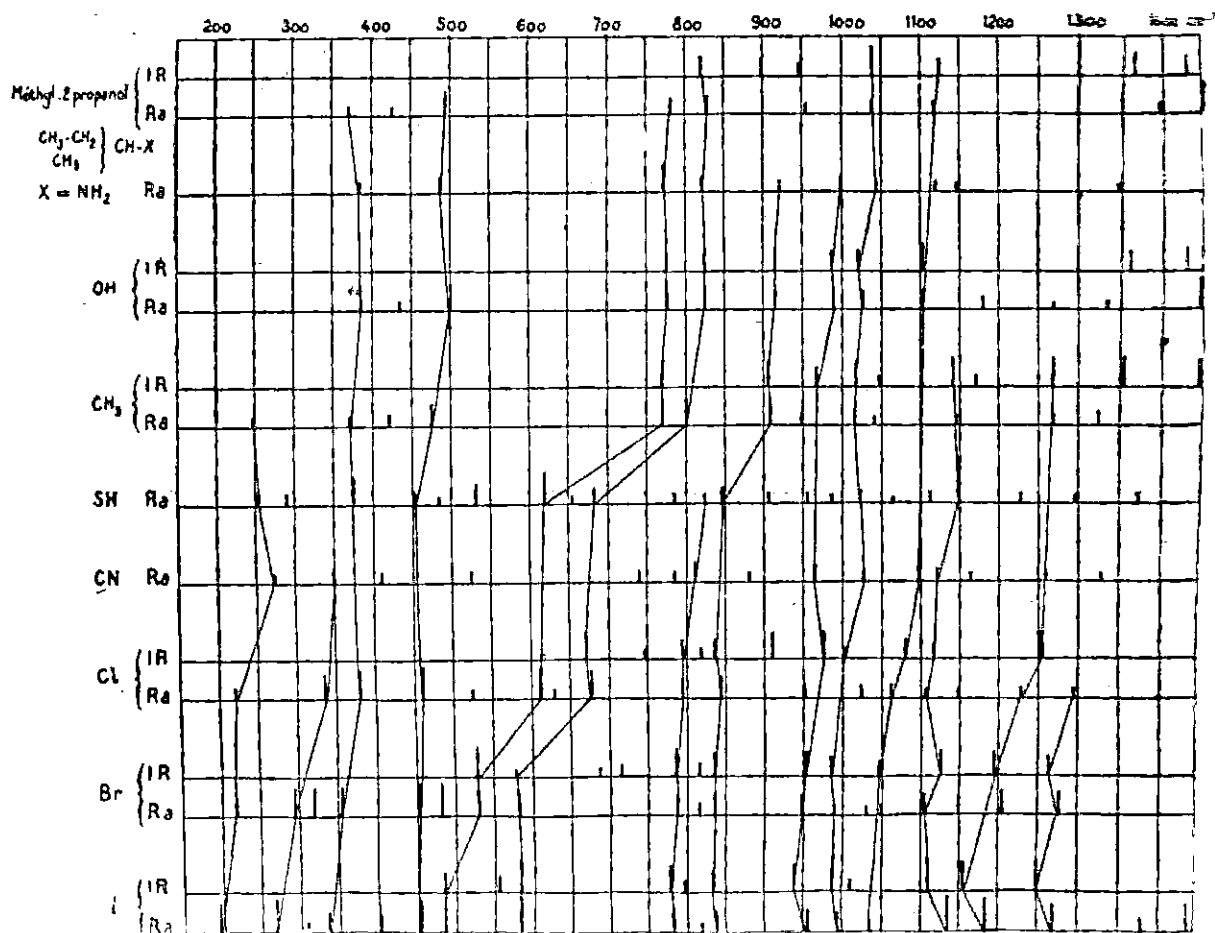


FIG. 6. — Positions et intensités des raies Raman et des bandes infrarouges de composés butyle secondaire (spectres Raman suivant Kohlrausch et ses élèves, spectres infrarouges suivant J. Lecomte).

Par analogie, nous sommes ainsi conduit à admettre que les alcools secondaires, non ramifiés, réunis dans le tableau (fig. 7), possèdent probablement aussi deux formes moléculaires, car, au moins en première approximation, on retrouve des bandes dont les régularités, sont en accord avec les maxima du butanol-2. Malheureusement, le nombre des vibrations croît très vite avec l'allongement de la chaîne carbonée, de sorte qu'une identification plus poussée ne nous semble pas possible.

A propos de cette première série d'homologues, il convient de faire remarquer que les règles empiriques, données plus haut pour la position de la dernière bande vers les faibles fréquences, trouvent une explication immédiate. Nous avons montré, en effet, que pour le premier terme, propanol-2, il s'agissait d'une vibration de

valence qui, dans les autres composés de même structure $(C_2H_5) \begin{smallmatrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{smallmatrix} (X)$ se montrait particulièrement sensible à l'influence du substituant X. Nous pouvons, pour les homologues du propanol-2, écrire leurs formules : $\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} > CHOH$, et admettre, en



FIG. 7. — Positions et intensités des bandes infrarouges d'alcools secondaires (quelques spectres d'après les mesures de J. Lecomte). Spectres Raman suivant divers auteurs.

première approximation, que les bandes se déplacent vers de plus faibles fréquences avec l'allongement des chaînes carbonées R et R', d'une manière qui se trouve fixée par le « poids équivalent spectroscopique » de R et R'. C'est ainsi que ce « poids » n'augmente pas indéfiniment avec l'allongement de la chaîne : il tend asymptotiquement vers une limite, dont il est peu éloigné, dès que la chaîne, supposée sans ramifications, atteint 5 ou 6 atomes de carbone. Nous retrouvons ainsi la règle empirique posée plus haut. S'il s'agit d'une chaîne ramifiée, le déplacement constaté dans la position de la dernière bande n'est pas le même que celui qui correspond à une chaîne droite avec le même nombre d'atomes de carbone. Comme le « poids spectroscopique » d'une chaîne ramifiée doit être plus faible, on aboutira à un déplacement moins grand qu'avec une chaîne droite, ce qui est en accord avec les conditions pratiques données ci-dessus ;

b) *Application aux méthyl-carbinols secondaires.* — Nous partirons du premier terme, le méthyl-2-butanol-3, dans la formule duquel nous supposons encore que les groupements CH_3 et OH vibrent comme des masses uniques. Nous avons ainsi affaire à un modèle moléculaire à 6 masses, pour lequel on prévoit 12 vibrations distinctes, toutes actives dans l'infrarouge et dans l'effet Raman. Parmi celles-ci 5 représentent des vibrations planes de valence C-C : ce sont elles que l'on peut attendre entre 1.100 et 700 cm^{-1} . Or, dans cette région, on trouve 3 bandes infrarouges fortes auxquelles correspondent 3 raies Raman, moyennes ou faibles, et, en plus, une forte bande infrarouge et une raie Raman moyenne pour lesquelles il n'existe pas de concordance dans les deux phénomènes. On arrive ainsi au chiffre de 5 fréquences distinctes prévu par la théorie. Les vibrations ν_1 et ν_2 , comme les vibrations ν_3 et ν_4 (fig. 8), représentent des mouvements de chacun des groupements $(CH_3)-(CH)-(CH_3)$ ou $(CH_3)-(CH)-(OH)$. Les deux premières possèdent des fréquences plus basses que les deux autres. Ces dernières pourraient, dès lors, être attribuées à 1.014 (ν_3) et 1.170 (ν_4), car si la vibration ν_3 , représentant un mouvement symétrique des atomes, donne déjà une raie Raman faible, il n'est pas étonnant que la vibration ν_4 , qui produit un mouvement antisymétrique, n'apparaisse pas dans la diffusion. La vibration ν_5 , dans laquelle les deux parties de la molécule $(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH)$ et $(CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ OH \end{smallmatrix})$ se déplacent sensiblement en bloc, l'une vis-à-vis de l'autre, possède probablement la fréquence la plus basse : 876 cm^{-1}

quant aux vibrations ν_1 et ν_2 , la première étant symétrique nous semble attribuable à la raie Raman 954, et la seconde conduisant à un mouvement antisymétrique, à la fréquence vers $924-930\text{ cm}^{-1}$. Ces attributions sont d'ailleurs en accord avec celles que l'un de nous a données antérieurement pour des isobutyrate (9) ou des lactates métalliques (10). Nous rappelons que, dans ces composés, le groupement carboxyle possède une structure symétrique (résonance entre les deux atomes d'oxygène) et se trouve équivalent spectroscopiquement à un atome lourd. Dans ces conditions, il n'y a plus que deux vibrations (ν_1 et ν_2) qui soient relatives à la chaîne carbonée, elles se placent sensiblement entre 900 et 1.000 cm^{-1} ; les vibrations ν_3 et ν_4 deviennent des vibrations de COO (vers des fréquences de 1.350 à 1.550 cm^{-1}) et la vibration ν_5 diminue vers des fréquences très inférieures à 700 cm^{-1} .

Parmi les autres vibrations que l'on peut prévoir (fig. 8), 3 sont gauches, alors que les 5 dernières représentent des vibrations planes de déformation. Elles se placent à des fréquences beaucoup plus basses que celles que nous pouvons étudier.

Il y a un point très important relativement à la structure du méthyl-2-butanol-3. Si nous adoptons une *figuration plane*, symétrique, comme celle de la figure 8, la molécule, possédant un centre de symétrie, doit donner lieu à une alternance entre les bandes d'absorption et les raies de diffusion. Or, d'après les déterminations de Kohlrausch et Köppl (11), c'est le contraire qui se produit, puisque au moins trois fréquences sont communes aux deux phénomènes. Nous devons donc admettre qu'il n'y a pas de centre de symétrie : la molécule n'est pas plane, ou si elle est supposée plane, elle ne possède qu'un axe de symétrie binaire compris dans ce plan. Dans ce cas, l'alternance entre l'absorption et la diffusion n'existe plus. Nous devons remarquer que le même problème de structure se pose avec le carbure : diméthyl-2,3-butane, les dérivés dihalogénés 1-2 de l'éthane et les dérivés tétrahalogénés 1.1.2.2 de l'éthane. Pour tous ces composés, on observe des concordances plus ou moins marquées entre les positions des bandes infrarouges et des raies Raman : ce qui indique que, dans le composé étudié, *il existe au moins une forme ne possédant pas de centre de symétrie*.

Si nous passons maintenant aux homologues successifs (fig. 9), nous voyons natu-

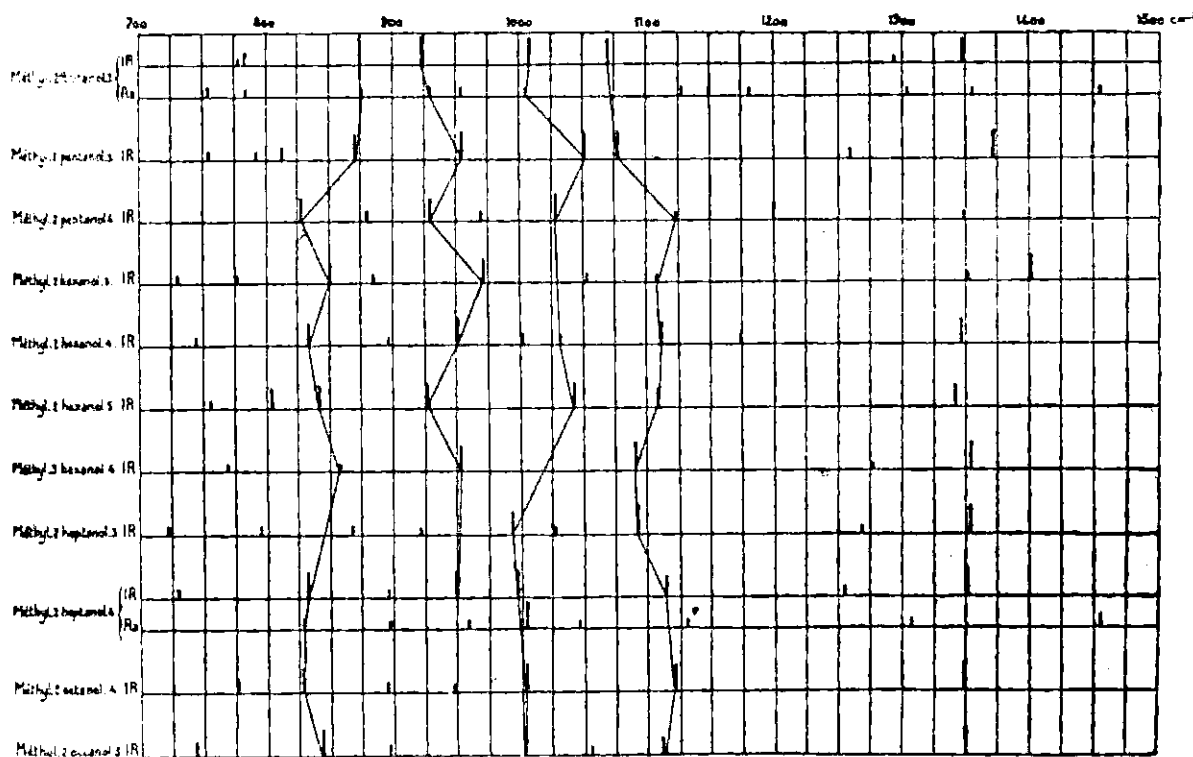


FIG. 9. — Positions et intensités des bandes infrarouges de méthyl-carbinols secondaires. Spectres Raman suivant divers auteurs.

rellement apparaître de nouveaux modes de vibration, mais il semble que l'on retrouve néanmoins, par les régularités dans la place des bandes, les 4 vibrations du premier terme. Il n'est pas encore possible de préciser quelle est l'influence sur la position de ces bandes, des situations relatives, dans la molécule, de la ramification méthyle et du groupement alcool (jouant aussi le rôle d'une autre ramification), mais elle est certaine, et elle rend possible la distinction entre eux d'isomères très voisins tels que les 4 méthyl-hexanols, les 2 méthyl-heptanols et les 2 méthyl-octanols. Il semble aussi que, suivant l'écartement mutuel du groupement méthyle substitué et de la fonction alcool, les intensités de certaines bandes sont considérablement

modifiées, ce qui signifie que certains modes de vibration apparaissent plus ou moins actifs dans l'absorption. Ce résultat indique encore, si l'on veut, que la proximité des deux groupements produit une sorte de couplage entre les vibrations de certaines parties de la molécule, alors que leur éloignement se traduit par un effet opposé.

c) *Application aux diméthyl-carbinols secondaires.* — Nous rencontrons ici une nouvelle forme moléculaire, aussi est-il indispensable d'essayer de préciser le nombre et la forme des vibrations, pour le premier terme : diméthyl-2.4-pentanol-3. En conservant les approximations précédentes, c'est-à-dire en ne considérant ni les vibrations C-H ni les vibrations OH, le modèle comprend 8 masses vibrantes, et peut donner naissance à 18 vibrations distinctes, toutes actives dans la diffusion, dont deux gauches ne donnent pas de bandes infrarouges, nous laissons de côté les cinq vibrations gauches et les six vibrations de déformation (impliquant une déformation des angles valenciels), qui tombent en dehors de notre région pour nous limiter aux sept vibrations de valence (fig. 10). Nous supposons la molécule plane (s'il en était autrement, le raisonnement subsisterait entièrement), de sorte qu'elle possède, en dehors du plan de symétrie, un axe binaire, contenu dans ce plan (symétrie C_{2v}). Les 7 vibrations de valence se partagent en 4 vibrations symétriques par rapport à cet axe et 3 vibrations antisymétriques.

Dans le spectre du diméthyl-2.4-pentanol-3 nous trouvons, entre 700 et 1.100 cm^{-1} , seulement 5 bandes d'absorption, ce qui indique que 2 des vibrations prévues possèdent des fréquences probablement trop rapprochées des autres pour que nous ayons pu les séparer. Il est très intéressant de remarquer que les vibrations près de 841, 968 et 1.094 cm^{-1} rappellent celles du groupement isopropyle, personnifié par l'isopropanol. Les vibrations 3 et 6 possèdent probablement des fréquences voisines et elles doivent aussi être plus élevées que les autres (1.094 cm^{-1}). Les vibrations 1 et 5 ayant leurs correspondants dans le spectre de l'isopropanol peuvent s'attribuer aux 2 premières bandes. Deux des fréquences nouvelles 2, 4 et 7, correspondent aux deux bandes de 786 et de 911 cm^{-1} , sans qu'il soit encore possible d'effectuer un choix.

Lorsque l'on passe aux homologues (fig. 11), il est remarquable de constater

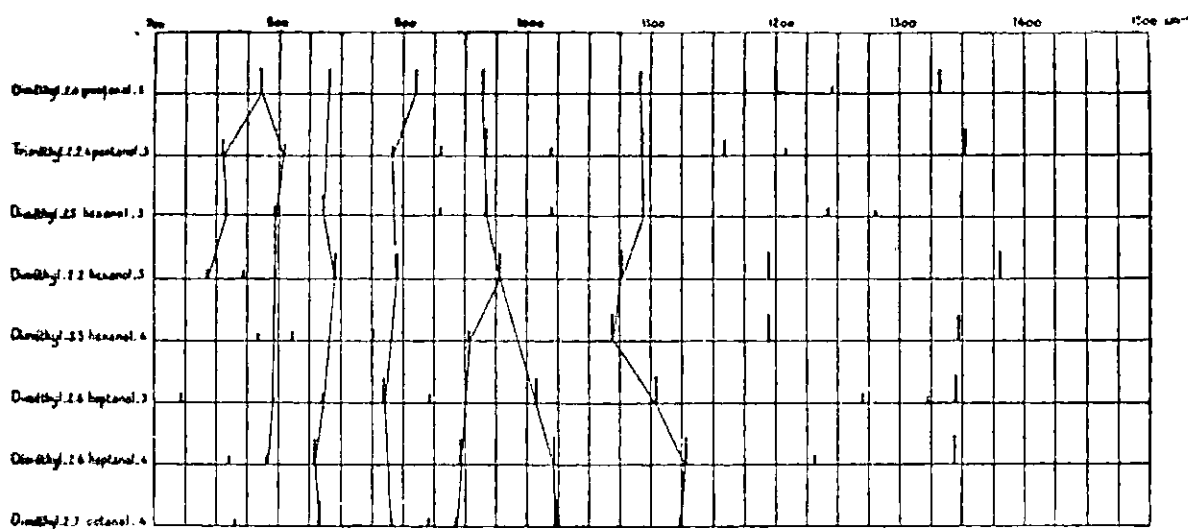


FIG. 11. — Positions et intensités de bandes infrarouges de diméthyl-carbinols secondaires.

que les trois maxima d'absorption, correspondant aux vibrations ci-dessus indiquées du modèle isopropyle, se retrouvent presque aux mêmes places. Mais l'allongement de la chaîne carbonée produit le dédoublement ou l'apparition de nouvelles bandes. Il se confirme que tous ces alcools étant très ramifiés, il n'existe pas de maxima pour des fréquences inférieures à 750 cm^{-1} , et que la dernière bande de cette région reste faible. Mais les conclusions quantitatives, concernant la fréquence de cette bande, en fonction des chaînes ramifiées isopropyle, isobutyle, etc... indiquent, dans l'ensemble, des nombres du même ordre qu'avec les alcools moins ramifiés;

d) *Application aux alcools tertiaires.* — Nous commencerons par rappeler les modes de vibration d'un modèle moléculaire à symétrie tétraédrique, tel que $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ par exemple. En considérant les groupements CH_3 comme des masses uniques, on prévoit 4 vibrations fondamentales distinctes (fig. 12) : 2 de valence, l'une simple ν_1 et l'autre triple dégénérée ν_{22} , et 2 de déformation, l'une double

En passant au méthyl-2-butanol-2 (alcool amylique tertiaire), la symétrie de la molécule étant loin de celle du tétraèdre régulier, ν_1 reste simple, mais ν_{12} doit se décomposer, non plus en deux vibrations, comme avec l'alcool précédent, mais en trois, à cause de la disparition de l'axe de symétrie d'ordre 3. De plus, l'introduction d'une nouvelle masse vibrante (CH_3) du modèle réduit laisse prévoir une nouvelle vibration de valence. Il semble toutefois que le nombre des bandes observées entre 1.100 et 700 cm^{-1} soit plus élevé que quatre. Il ne serait donc pas exclu qu'une partie du produit existerait sous une deuxième forme moléculaire, comme dans le cas du butanol-2. Le groupement CH_3 , peut, en effet, occuper deux positions par rapport au tétraèdre primitif (fig. 14). Lorsque l'on examine successivement les autres composés de la forme $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{X}$ (fig. 15), on trouve en effet,

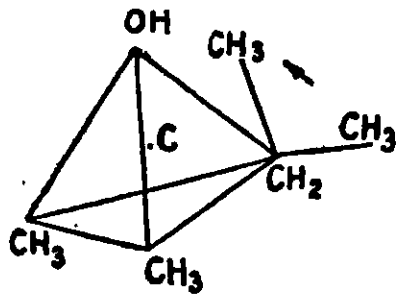


Fig. 14. — Formes moléculaires différentes du méthyl-2-butanol-2.

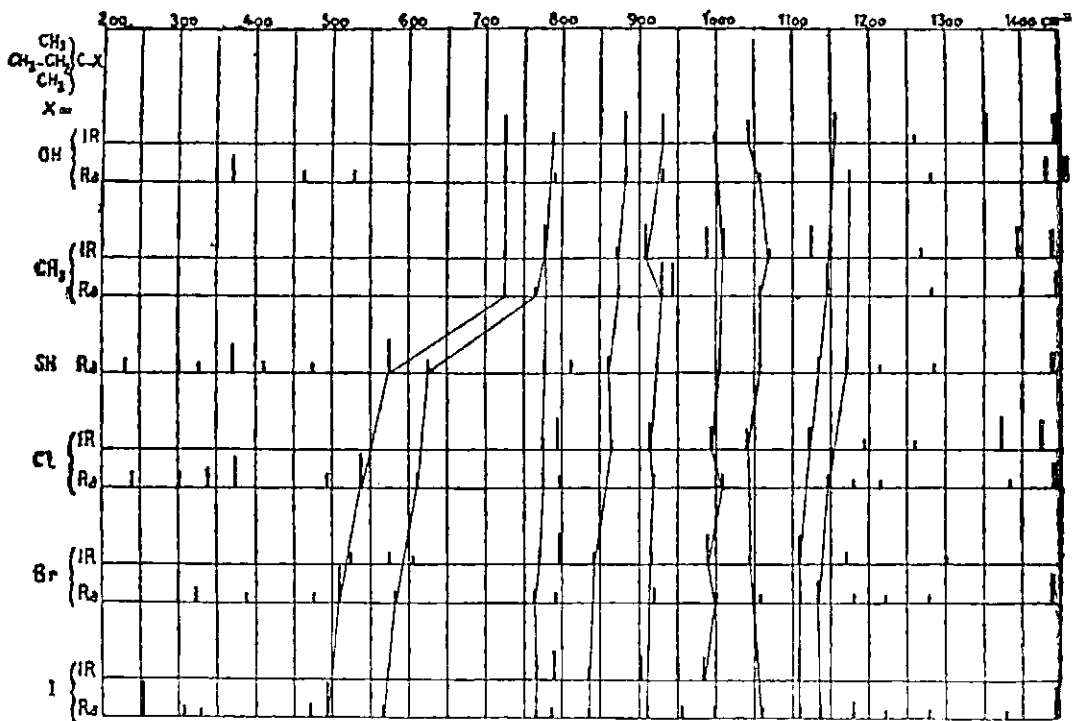


Fig. 15. — Positions et intensités des raies Raman et des bandes infrarouges de composés amylique tertiaire (spectres Raman d'après Kohlrausch et ses élèves, spectres infrarouges suivant J. Lecomte).

8 suites de bandes, qui représentent probablement des vibrations des deux modèles moléculaires. D'après les intensités des maxima (ou des raies Raman), il semble bien que l'un d'eux existe en proportion beaucoup plus grande que l'autre : ce qui se confirme également pour le méthyl-2-butanol-2.

Si nous considérons maintenant les alcools tertiaires homologues, le tableau (fig. 16) nous montre que des régularités très nettes apparaissent dans les positions des principaux maxima. Elles permettent d'indiquer qu'il s'agit, en première approximation, de vibrations de molécules probablement analogues à celles des premiers termes que nous venons d'étudier. Les bandes, entre 720 et 800 cm^{-1} demandent une attention particulière. Il semble, en effet, suivant ce tableau, que, généralement, quand il existe une chaîne carbonée sans ramifications substituées sur l'atome de carbone tertiaire, on retrouve deux bandes distinctes, c'est-à-dire deux formes moléculaires. Au contraire, si la chaîne est ramifiée (fig. 17), une seule bande apparaît. On conçoit bien, en effet, qu'avec les chaînes ramifiées, il est beaucoup plus difficile, dans certains cas, d'obtenir deux formes moléculaires, la

rotation libre ne conduisant pas à deux configurations distinctes ou donnant lieu à un empêchement stérique.

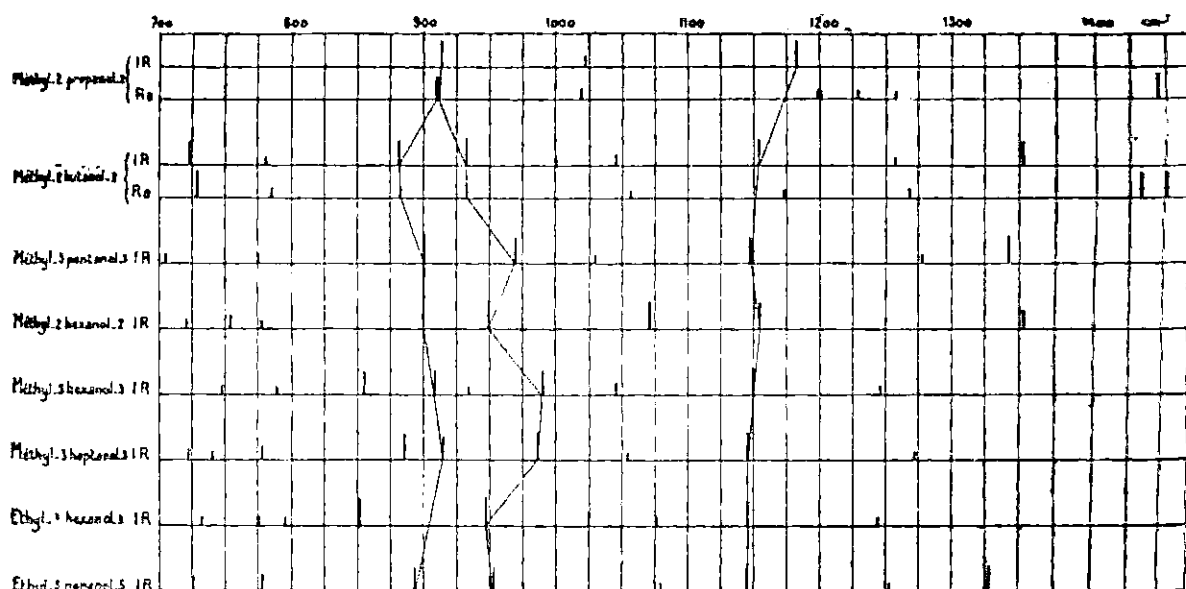


FIG. 16. — Positions et intensités des bandes infrarouges d'alcools tertiaires (méthyl ou éthyl carbinols). (Quelques spectres d'après les mesures de J. Lecomte, spectres Raman d'après divers auteurs.)

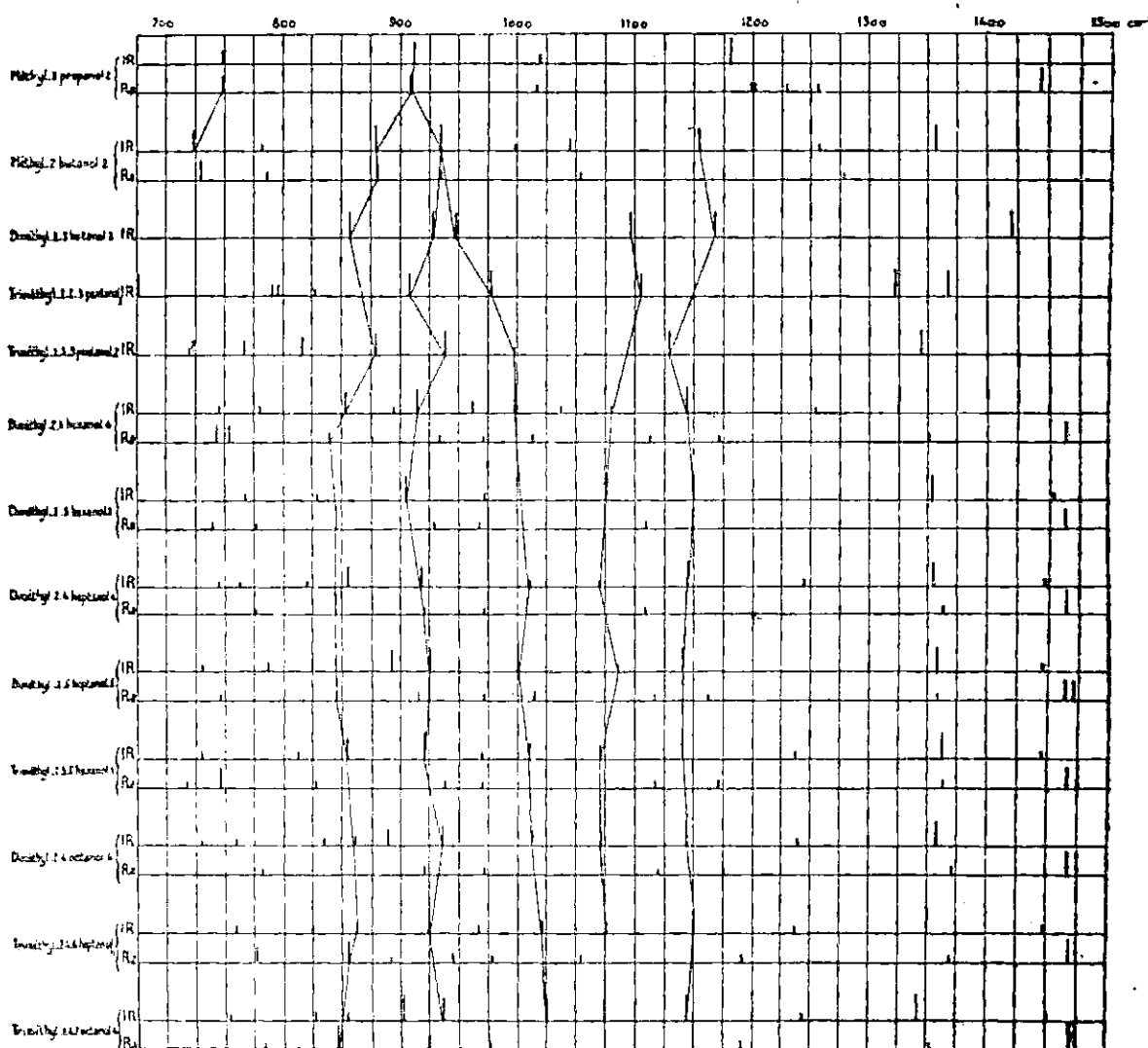


FIG. 17. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman d'alcools tertiaires (spectres Raman pour la plupart d'après A. Andant, P. Lambert et J. Lecomte, quelques spectres infrarouges d'après les mesures de J. Lecomte).

Conclusion.

Pour de nombreux alcools secondaires et tertiaires, l'examen des spectres d'absorption infrarouges, entre 6,5 et 15 μ environ, s'est fait, sans aucune espèce de difficulté, au moyen d'un spectromètre enregistreur avec une très faible quantité de matière. Il a permis de confirmer dans l'ensemble les déductions d'études antérieures, concernant d'une part, l'influence sur le spectre du degré de la fonction alcool et, d'autre part, celle des ramifications de la chaîne carbonée. En classant les dérivés étudiés suivant les différents modèles moléculaires, on arrive ainsi à mettre en évidence des régularités spectrales, qui se raccordent facilement à des recherches antérieures. Par conséquent, tous les termes examinés semblent bien répondre aux formules qui leur ont été assignées, et les régularités spectrales, jointes à la bonne définition des bandes, permettent d'exclure, dans la majorité des cas, la présence d'isomères.

Au cours de ce travail, nous avons eu l'occasion d'étudier de nombreux alcools isomères, et il nous semble utile d'insister sur les très grandes différences qui existent entre les spectres de composés, tous deux alcools secondaires ou tertiaires, et ne différant entre eux que par des ramifications de la chaîne carbonée, ou même par la position des ramifications. Du point de vue analytique, la méthode infrarouge peut donc rendre d'importants services.

Pour les termes les plus simples, des explications théoriques des spectres se déduisent de la considération des vibrations moléculaires. En raisonnant par analogie, il est permis d'arriver à certaines conclusions, concernant les homologues. Naturellement, on doit se montrer très prudent dans ces généralisations, mais cette méthode offre au moins le grand avantage de rattacher les résultats expérimentaux à ceux de substances autres que les alcools, et de pouvoir fournir des interprétations théoriques, reposant sur des bases très générales, pour certaines constatations empiriques.

Nous remercions MM. Cotton et Cabannes, Directeurs du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, MM. Meyer et Lombard, Directeurs des Laboratoires de Chimie appliquée et générale de la Faculté des sciences de Dijon, pour toutes les facilités de travail qu'ils nous ont données, ainsi que toutes les personnes, précédemment indiquées, qui ont bien voulu nous aider à compléter les séries homologues des alcools.

(1) W. W. COLENTZ, *Investigations of Infrared spectra*. Public Carnegie Instit. n° 35, Washington (D. C.), 1905. — (2) W. WENIGER, *Phys. Rev.*, 1910, 31, 383-420. — (3) J. LECOMTE, *Thèse Paris*, 1924; *Comptes rendus*, 1925, 180, 825-827; *Traité de Chimie organique*, GRIGNARD et BAUD, 1936, II, 143-293, etc. — (4) P. E. SHEARIN et E. K. PLYLER, *Opt. Soc. of Amer., J.*, 1938, 28, 61-62. — (5) A. BORDEN et J. F. BARKER, *J. Chem. Phys.*, 1938, 6, 553-563. — (6) R. TITICA, *Thèse, Paris*, 1933; *Comptes rendus*, 1933, 196, 394-396; *Ann. de phys.*, 1934, 1, 583-621. — (7) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, 196, 1011-1013; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Comptes rendus*, 1929, 189, 155-158; *Ann. Comb. Ilq.* n° 6, p. 1001-1084; *Ann. de phys.*, 1932, 18, 331-390; *ibid.*, 1938, 10, 503-582. *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air* (Paris, Gauthier-Villars), n° 34, 1933 et n° 142, 1939; J. LECOMTE, *Réunions de l'Institut d'Optique* 1934, 5^e réunion, p. 124; *Centre de perfectionnement technique*, 1936, 12 p., etc. — (8) A. ANDANT, P. LAMBERT et J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1935, 201, 391-393. — (9) Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *Ann. de phys.*, 1941, 17, 5-71. — (10) Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse). — (11) K. W. F. KOHLRAUSCH et F. KÖPPL, *Sitz. Akad. Wiss; Wien*, 1933, 11 b., 143, 465-480. — (12) M. TUOT, *Thèse Paris*, 1941; *Comptes rendus*, 1933, 196, 1231; *ibid.*, 1936, 202, 1339.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Dijon.

N° 77. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (12^e mémoire)
Polybenzylcyclohexanones; isolement de quatre ortho-dibenzylcyclohexanones dont presque sûrement trois α,α' -dibenzylcyclohexanones; par MM. R. CORNUBERT, P. ANZIANI, M. ANDRÉ, M. DE DEMO et G. MORELLE (16.4.43).

Les auteurs croient avoir isolé quatre ortho-dibenzylcyclohexanones; ils ne cherchent pas actuellement à interpréter ce fait, un résultat nécessitant encore une confirmation.

Des recherches réalisées depuis une quinzaine d'années nous ont fait connaître les corps suivants de constitution certaine :

1° L' α -benzylcyclohexanone (1) F. 30° obtenue par benzylation de la cyclohexanone par la méthode de A. Haller à l'amidure de sodium;

2° L' α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 69-70° isolée par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone par la même méthode (1);

3° Les α,α' -dibenzylcyclohexanones F. 55° et F. 122° résultant de l'hydrogénation catalytique soit de la dibenzylidène-cyclohexanone F. 118° (2) (3), soit de la benzylidènebenzylcyclohexanone (1);

4° L' α,α,α' -tribenzylcyclohexanone F. 61°-63° provenant de l'hydrogénation catalytique de la benzylidène- α,α' -dibenzylcyclohexanone (1);

5° L' α,α' -tétrabenzylcyclohexanone F. 174° engendrée par tétrabenzylation simultanée de la cyclohexanone par la méthode à l'amidure de sodium. Tous ces corps correspondent aux diverses possibilités spatiales qu'on peut envisager lorsqu'on s'inspire de la théorie des noyaux plans de von Baeyer.

Toutefois, les passages directs des α,α et α,α' -dibenzylcyclohexanones aux homologues supérieurs n'avaient pas été réalisés; aussi avons-nous tenu à épuiser la question du nombre des dérivés isolables aux divers stades de la benzylation; ces transformations de di- en tri- et tétrabenzylcyclohexanones ne nous ont fait rencontrer que les corps ci-dessus mentionnés. Mais une substance se présentait semblait-il, en surnombre par rapport aux prévisions auxquelles conduit la théorie plane du noyau cyclohexanique; cette substance est la cétone F. 103° obtenue en 1927 par hydrogénation catalytique au platine de la dibenzylidénecyclohexanone (2) et retrouvée en 1930 par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone par la méthode de A. Haller (1) (5). Une étude de ce corps s'imposait dont nous allons rendre compte ici (6).

Elle a été effectuée sur un échantillon obtenu par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone et nous a conduits aux résultats suivants :

1° Nous avons pu élever de 103 (1) (2) (5) à 105 le point de fusion de ce corps par cristallisation dans l'alcool et constater que cette constante n'avait pas changé de 1938 à 1943.

2° Nous n'avons pu passer qu'une fois (2) de la cétone F. 105° à la cétone F. 122° (7) et jamais à la cétone F. 55°, alors que nous avons toujours pu transformer la cétone F. 122° en cétone F. 55° et inversement en observant un équilibre (8);

3° La cétone F. 105° donne une oxime F. 123° différente de celles qui correspondent aux cétones F. 55° (oxime F. 184°) et F. 122° (oxime F. 114°); elle a également fourni une semicarbazone F. 164°-165° différente de celle F. 198° isolée à partir de l'une quelconque des deux autres cétones F. 55° et F. 122°;

4° Par contre la cétone F. 105° n'a pas engendré de combinaison tétrahydropyrronique tandis que les cétones F. 55° et F. 122° en donnent une, la même d'ailleurs;

5° Une réduction au sodium et à l'alcool paraît avoir formé un alcool secondaire, mais assez difficilement semble-t-il, et nous n'avons pu isoler de composé défini. Par contre, l'hydrogénation catalytique au platine a conduit à un liquide possédant la composition d'un dihexahydrobenzylcyclohexanol qui a fourni un phényluréthane F. 132°-134° différent de ceux obtenus des alcools correspondants provenant des cétones F. 55° et F. 122°;

6° La courbe de fusion des mélanges des cétones F. 55° et F. 122° ne nous a pas permis de mettre en relief la formation d'un composé défini fondant à 105° (9); il aurait du reste fallu que le diagramme de fusion des oximes F. 114° et F. 183° des cétones F. 122° et F. 55° révélât aussi une anomalie conduisant à un composé défini fondant à 123 et ceci pour les mêmes proportions des constituants. Or, le mélange fondant à 105° composé des cétones F. 55° et F. 122° contient 73 0/0 de cétone F. 122°, et le mélange de 73 0/0 de l'oxime F. 114° (cétone F. 122°) et de 27 0/0 de l'oxime F. 183° (cétone F. 55°) fond à 105° et non à 123°. Du reste, si l'on prépare le mélange des cétones F. 122° et F. 55° fondant à 105° contenant donc 73 0/0 de cétone F. 122° et si l'on convertit ce mélange en oxime, on trouve 73 0/0 d'oxime F. 114° (issu de la cétone F. 122°) et 27 0/0 d'oxime F. 183° (issu de la cétone F. 55°). Enfin une épreuve de mélange effectuée entre la cétone F. 105° d'une part et le mélange F. 105° des cétones F. 122° (73 0/0) et F. 55° (27 0/0), fond à 83 au lieu de 105.

Tous ces résultats démontrent l'individualité du corps F. 105° et son caractère cétonique; ils établissent chez ce corps l'existence de sept liaisons doubles et y font pressentir une *ortho*-dibenzylcyclohexanone; c'est effectivement là sa constitution car la dibenzylation de la cétone F. 105° par la méthode à l'amidure de sodium conduit à l' α,α' -tétrabenzylcyclohexanone F. 174°.

En résumé, ce corps F. 105°, est une *ortho*-dibenzylcyclohexanone (10) qui vient s'inscrire en surnombre par rapport aux prévisions qu'on peut faire en utilisant la représentation plane du noyau cyclohexanique qui fait concevoir une α,α (F. 69°-70°) et deux α,α' -dibenzylcyclohexanones (F. 55° et F. 122°). De plus, étant donné que dans un essai que nous n'avons malheureusement jamais pu reproduire malgré toutes nos tentatives, ce corps F. 105° s'est formé par hydrogénation de la dibenzylidénecyclohexanone, nous le considérons comme une troisième α,α' -dibenzylcyclohexanone et non comme une deuxième α,α -dibenzylcyclohexanone, d'autant plus que lors de sa préparation par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone cette substance se trouve de temps à autre éclipsée par l'isomère F. 122° qui se forme

alors comme elle avec un rendement de 1-2 0/0. Il faudrait évidemment, pour soutenir un raisonnement impeccable, repréparer cette cétone F. 105° à partir de la dibenzylidèncyclohexanone et vérifier l'identité du produit obtenu avec celui qui fait l'objet du présent travail; c'est ce à quoi tendront encore nos efforts (11).

Dans une précédente note aux comptes-rendus de l'Académie des Sciences (12) deux d'entre nous s'étaient contentés de parler « de l'existence probable » d'une troisième α,α' -dibenzylcyclohexanone; nous étions restés sur une certaine réserve ayant noté la fugacité de certains phénomènes concernant cette cétone F. 105°. Nous voulions, avant de nous élever davantage dans l'échelle des affirmations, répéter l'essai de benzylation en α,α' -tétrabenzylcyclohexanone, clef de voute de notre démonstration de constitution. Cette expérience de dibenzylation, faite en 1939 par l'un de nous (G. M.) a été reproduite en 1943 par un autre d'entre nous (P. A.). Aussi rendrons-nous maintenant notre sentiment en parlant de l'existence quasi certaine de quatre *ortho*-dibenzylcyclohexanones dont très probablement trois α,α' -dibenzylcyclohexanones; nous considérons en effet comme moins que probable que ce corps F. 105° se rattache à un autre type de cycle (13) car il faudrait admettre un retour au cycle cyclohexanique lors de la transformation en α,α' -tétrabenzylcyclohexanone. De plus, ce ne peut être une forme énolique car ce corps forme ne oxime, et celle-ci est différente de celles des deux α,α' -dibenzylcyclohexanones précédemment étudiées; on ne peut davantage envisager que ce corps P. 105° comporte un groupe benzyle autre part qu'en position *ortho* par rapport au CO puisque la méthode à l'amidure de sodium ne permet pas d'alcoyler ou d'aryler en une autre position que la position *ortho* et que la dibenzylation de ce corps F. 105° fournit un dérivé tétrasubstitué en *ortho*. Enfin, ce n'est ni un polymère, ni une forme cristalline puisqu'il y a génération et de dérivés cétoniques distincts, et d' α,α' -tétrabenzylcyclohexanone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Cétones F. 105°.

1° *Essais de préparation à partir de la dibenzylidèncyclohexanone* (M. A.). — Des essais de cette nature ont déjà été décrits (3); nous les avons repris. Huit essais au platine dans l'éther ont été effectués et n'ont donné que la cétone F. 122°; nous avons utilisé des platines d'activité et d'état de fatigue différents, en particulier un catalyseur ayant hydrogéné 60 g de cétone F. 55° en dihexahydrobenzylcyclohexanol, et un catalyseur neuf. Nous avons alors substitué l'acide acétique à l'éther en employant un platine ayant totalement hydrogéné 80 g de cétone F. 55° et 60 g de cétone F. 122°, mais n'avons isolé que la cétone F. 122° à côté d'une petite quantité d'huiles. Nous avons également hydrogéné au platine dans l'éther anhydre saturé d'ammoniaque, la benzylation par la méthode à l'amidure pouvant se développer en présence de petites quantités de ce corps; en opérant de la sorte nous avons obtenu approximativement 60 0/0 de cétone F. 122° et 40 0/0 d'huiles.

2° *Essais de préparation par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone* (M. A. et G. M.). — Une première série a été entreprise au départ de l' α -benzylcyclohexanone pure obtenue par benzylation de la cyclohexanone et purification par l'intermédiaire de la semicarbazone (1); la benzylation du dérivé monobenzylé a été poursuivie de la manière suivante: cétone 40 g, NH_2Na 11 gr, éther 500 cm^3 , chauffage de 2 heures, bromure fraîchement distillé 40 g, chauffage de 2 heures. Il a été ainsi obtenu 37 g de portion dibenzylée brute constituée par une huile visqueuse jaune; par l'alcool, à la température de 50° et refroidissement, elle a d'abord abandonné 0,2 g de cétone F. 122° puis l' α,α' -dibenzylcyclohexanone; trois expériences identiques ne nous ont donné que cette petite quantité de cétone F. 122° et pas de cétone F. 105° alors que précédemment (1) (5) nous avons ainsi isolé la cétone F. 105°.

De nouveaux essais systématiques ont alors été entrepris en partant du mode opératoire précédent mais en utilisant la cyclohexanone (cétone 20 g; NH_2Na 40 g, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ 110 g); les 10 premières opérations ont donné la cétone F. 122° avec un rendement de 1 0/0, les 14 suivantes ont fourni de 0,25 à 0,8 g de cétone F. 105° à côté de 0,1 à 0,6 g d'un corps azoté et chloré F. 256° que nous n'avons pas examiné. Il n'a pas été possible de dégager une relation entre les durées de chauffage, le rendement et la nature du corps formé.

Dans le précédent mode opératoire les 45 g d'huile formés à partir de 20 g de cyclohexanone étaient fractionnés dans le vide et la fraction 250-275 sous 20 mm était abandonnée à elle-même pendant neuf mois; 283 g d'huile passant dans cet intervalle de température ont ainsi fourni 2,7 g de cétone qui, par cristallisation dans l'alcool, a fondu à 103 puis à 105; le rendement était donc inférieur à 1 0/0. Étant donné la lenteur du dépôt de la cétone F. 105°, nous avons essayé de l'isoler

plus rapidement grâce à un fractionnement plus serré de la portion intéressante des huiles; effectivement une petite quantité de cétone F. 105° a été ainsi retrouvée dans la portion de tête du fractionnement de la portion 250-275 ayant déjà déposé spontanément et lentement la cétone F. 105°.

Finalement, nous avons abouti au mode opératoire suivant : cétone 20 g (1 mol.), éther anhydre 1 litre, NH_4Na 40 g (5 mol.) chauffage 10 heures; chlorure de benzyle 110 g (4,5 mol.), nouveau chauffage de 10 heures; traitement par l'eau, essorage de la tétrabenzylcyclohexanone, isolement de l'huile qu'on fractionne à deux reprises; dans la portion de tête du deuxième fractionnement de la portion 250-275, on trouve la cétone F. 105°.

3° *Propriétés de la cétone F. 105°* (M. G. Morelle).

a) *Oxime* (M. de D. et G. M.). — L'oximation de 0,6 g de cétone (1 mol.) par le chlorhydrate d'hydroxylamine (5 mol. soit 2,4 g) et la soude (1,65 g) dans l'alcool à 90° (15 cm³) a donné, dans deux opérations différentes effectuées par deux expérimentateurs différents à des époques différentes, la même oxime F. 123° avec un bon rendement.

Analyse. — Mat. 7,426 mmg; N Tr. 4,6 th. ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}$) : 4,8 (14)

b) *Semicarbazone*. — Par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium (10 mol. pour 1 de cétone) en milieu alcoolique, nous avons obtenu une semicarbazone F. 164°-165° avec un rendement de 72 0/0.

Analyse. — Mat. 0,1254 g; v: 18,2 cm³ à 15° sous 761 mm; N tr. 12,8, th. ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}_3$) : 12,5.

c) *Réduction alcaline*. — Un essai de réduction de la cétone (0,5 g) au sodium et à l'alcool, a fait récupérer 0,2 g de matière première à côté d'une substance visqueuse; par le sodium et l'alcool amylique nous n'avons retrouvé que cette substance visqueuse.

d) *Hydrogénation catalytique*. — Deux tentatives effectuées avec un platine neuf (2 g) sur 1 g de cétone dans 50 cm³ d'éther, n'a fait fixer que la moitié du volume d'hydrogène, même en changeant le platine; un autre essai conduit sous une pression de 25 kgs d'hydrogène n'a fourni que des produits visqueux. Des expériences faites avec un nickel Raney n'ayant pas donné le moindre résultat, nous nous sommes adressés à un oxyde de platine (15) qui, dans l'éther, soit à la pression ordinaire, soit sous 40 kgs d'hydrogène, s'est révélé de valeur à peu près équivalente au noir de platine. Mais, reprenant tous ces produits partiellement hydrogénés, nous avons pu, grâce à un noir de platine particulièrement actif, faire fixer 800 cm³ sous 40 kgs de pression. Il a été ainsi isolé une huile visqueuse dont l'analyse a montré qu'elle devait vraisemblablement représenter un dihexahydrobenzylcyclohexanol :

Mat. I 0,1537 II 0,1483 H_2O I 0,1720 II 0,1672 CO_2 I 0,4615 II 0,4470
Tr. H I 12,43 II 12,52 C I 81,88 II 82,19 th ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$) H 12,32 C 82,19.

Effectivement ce corps a fourni un uréthane F. 132°-134° (0,85 g à partir de 0,75 g de matière et 0,5 g d'isocyanate de phényle dans 5 cm³ d'éther anhydre à froid en une semaine) :

Analyse. — Tr. H 10,14 C 78,32 th. ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$) H 9,97 C 78,83.

Une épreuve de mélange avec le phényluréthane F. 136° provenant de l'un des deux dihexadrobenzylcyclohexanols issus de la cétone F. 122° (8), a conduit au point de fusion 115°-116°.

e) *Benzylation de la cétone F. 105° en tétrabenzylcyclohexanone F. 174°* (G. M. et P. A.). — 1 g de cétone F. 105° (1 mol.), 0,4 g d'amidure (1,5 mol.) et 50 cm³ d'éther sont chauffés pendant 8 heures au reflux, puis 1,3 g de chlorure de benzyle (1,5 mol.) est ajouté et l'ébullition est reprise pendant 7 heures; on isole 0,3 g de cristaux fondant à 174° même à l'épreuve du mélange avec l' α,α' -tétrabenzylcyclohexanone.

f) *Stabilité thermique*. — Par chauffage à une température comprise entre 105° et 150° et refroidissement, on retrouve le corps à l'état cristallisé; à 200° on a un liquide visqueux jaune brun.

g) *Essais de transposition*. — Ni l'acide chlorhydrique à 10 0/0 soit dans l'eau, soit dans l'éther, ni la soude dans l'alcool, n'ont provoqué de transposition.

h) *Essai de condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique*. — Nous rappellerons qu'une toute première expérience (2) a fait récupérer la cétone F. 122° sans qu'on puisse trouver trace de combinaison tétrahydropyronique. La répétition de cette expérience n'a pas permis d'isoler ce dernier corps, mais a fait isoler la cétone initiale F. 105°.

II. — Passage des diverses dibenzyl- aux tri et tétrabenzylcyclohexanones.

a) *A partir de l' α,α -dibenzylcyclohexanone F. 69°-70° (G. M. et P. A.).* — Cette cétone a été obtenue par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone; on la purifie en dissolvant dans le benzène chaud et en additionnant d'un égal volume d'alcool froid. Cette cétone F. 69°-70°, condensée avec l'aldéhyde benzolique sous l'influence de l'éthylate de sodium, donne la combinaison benzylidénique F. 105°-106° par racristallisation dans l'alcool (Rt 83 0/0). L'hydrogénation de cette dernière conduit à la tribenzylcyclohexanone F. 61°-63° dans l'alcool propylique (ce corps est très soluble dans maints solvants usuels dont on ne l'obtient qu'à l'état visqueux):

De plus, la benzylation de l' α,α -dibenzylcyclohexanone (1 mol.) par l'amidure de sodium (1,5 mol.) dans l'éther, et le bromure de benzyle (1,5 mol.) (7 heures d'ébullition dans chaque cas) conduit à l' α,α' -tétrabenzylcyclohexanone F. 174° (Rt 10 0/0 à l'état pur); la cétone tribenzylée n'a pu être décelée.

Pour la raison indiquée ci-dessous (6), nous avons essayé de combiner cette cétone tribenzylée au benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais ne sommes pas arrivés au moindre résultat.

b) *A partir des α,α' -dibenzylcyclohexanones F. 55° et F. 122° (G. M.).* — Elles ont été naturellement obtenues par hydrogénation de la dibenzylidénecyclohexanone; traitées par 1,2 mol d'amidure de sodium et de chlorure de benzyle dans l'éther, elles ont donné 2 g de tétrabenzylcyclohexanone F. 174° par 5 g de matière première à côté d'un corps visqueux dont l'alcool propylique a fait isoler des cristaux de tribenzylcyclohexanone F. 61°-62°.

(1) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1931 (4), 49, 1512. — (2) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), 45, 1160. — (3) R. CORNUBERT et M. de DEMO, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 118. — (4) R. CORNUBERT et H. Le BIHAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1928 (4), 43, 74. — (5) R. CORNUBERT et G. SARKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 (5), 2, 204. — (6) A propos de la tribenzylcyclohexanone nous aurions voulu aussi vérifier qu'elle est susceptible d'engendrer deux oximes (racémiques) en disposant naturellement l'OH oximique dans le plan du cycle (voir *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 103) alors que les α,α' -dibenzylcyclohexanones F. 55 et F. 122 en donnent respectivement une; malheureusement nous n'avons pu convertir l' α,α' -tribenzylcyclohexanone en oxime. Nous espérons pouvoir reprendre ce point à propos de l' α,α' -triméthylcyclohexanone (dont on connaît une oxime, voir *Bull. Soc. Chim.*, 1927 (4), 41, 894). Cette cétone triméthylée ainsi que l' α,α' -tribenzylcyclopentanone paraissent d'ailleurs se combiner au benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique en un dérivé chloré; nous reviendrons ultérieurement sur ce sujet. — (7) C'est le seul essai qui ait été effectué avec l'échantillon obtenu par hydrogénation de la dibenzylidénecyclohexanone. — (8) R. CORNUBERT, M. André et M. de DEMO, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 113. — (9) L'anomalie de suintement signalée précédemment n'a pu être retrouvée. De la même manière, nous nous sommes assurés (P. A.) que la cétone F. 105 ne relève ni du système binaire α,α -dibenzyl- (F. 69°-70°), α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 122°, ni du système binaire α,α -dibenzyl (F. 69°-70°), α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 55°. Nous ajouterons qu'un échantillon de cétone F. 55 n'a pas changé de point de fusion en dix ans. — (10) Nous ferons remarquer que l'analyse a été faite par deux opérateurs différents sur deux échantillons d'origine différente (1) (2). — (11) Malheureusement tout le produit déjà obtenu par hydrogénation de la dibenzylidénecyclohexanone, a été utilisé dans un essai de génération de combinaison tétrahydropyrique, et s'il a été récupéré c'est à l'état de cétone F. 122° (2); aussi n'a-t-il pas été possible de déterminer le point de fusion à l'épreuve du mélange avec la cétone F. 105 isolée par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone; il faut remarquer que seul l'échantillon de cétone obtenu par hydrogénation de la dibenzylidénecyclohexanone a pu être converti en α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 122°. — (12) R. CORNUBERT et G. MORELLE, *C. B.*, 1939, 202, 1409. — (13) Des expériences de dégradation oxydante nous auraient évidemment fixés à ce point de vue; or, nous n'avons jamais possédé que quelques grammes de ce corps. De plus, de pareils essais effectués sur la cétone F. 122° sous l'influence du permanganate de potassium, de l'acide chromique, de l'acide nitrique, ne nous ont pas donné le moindre résultat. Seule l'oxydation nitrique en présence de nitrate d'argent a permis de détruire cette cétone mais en ne faisant déceler que l'acide benzoïque. — (14) Cette microanalyse a été très aimablement faite en 1931 par M. Guillemet au laboratoire de Chimie biologique de M. le professeur Nicloux, à la Faculté de Médecine de Strasbourg. — (15) Nous adressons nos très vifs remerciements à M. le Professeur Laffitte, qui a bien voulu nous faire préparer cet oxyde de platine à son laboratoire.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de Chimie organique).

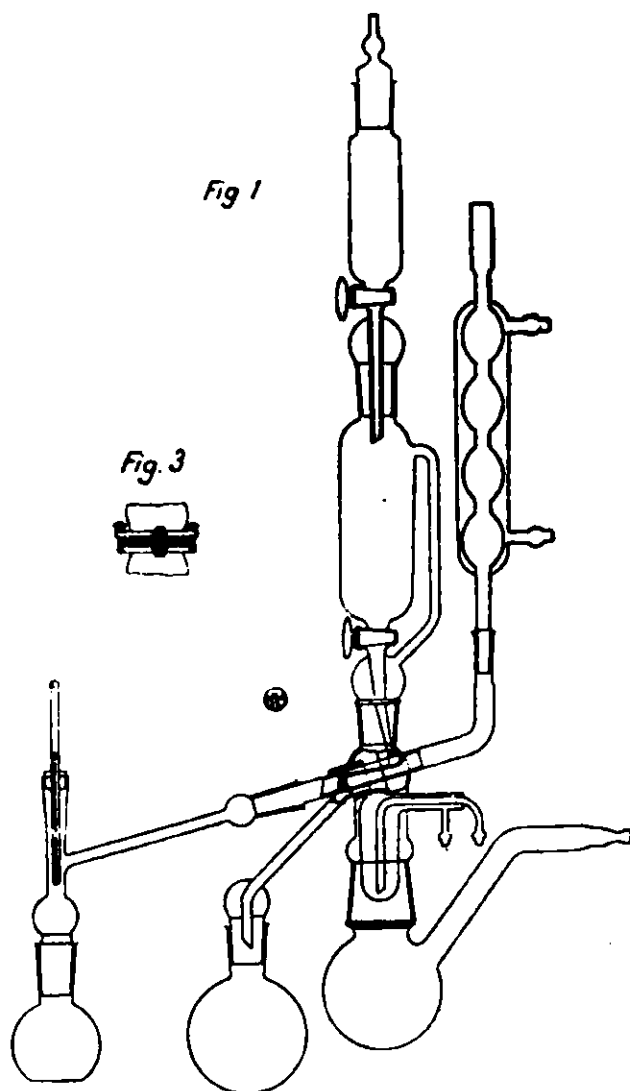
N° 78. — Appareil pour distillation fractionnée sous vide cathodique; par A. FLEURET (26.5.43).

L'appareil proposé est un appareil simple de réalisation facile entièrement en pyrex, ses différentes parties sont assemblées par l'intermédiaire de rodages normalisés.

Il se compose d'un générateur de vapeur d'un corps quelconque dont le point d'ébullition est choisi de façon qu'il soit supérieur de quelques degrés à la température de distillation du corps à distiller sous vide très poussé.

Ce ballon générateur de vapeur communique par une tubulure avec l'extérieur d'une gouttière, élément principal de l'appareil, puis avec un réfrigérant ascendant classique.

D'autre part, l'appareil distillatoire lui-même est constitué par un ballon à large tubulure latérale allant vers les pompes et les appareils de mesure du vide, ce ballon à large col rodé est fixé à un manchon vertical, dans lequel passe transversalement la gouttière chauffée. Le manchon est surmonté d'une ampoule à robinet qui laisse goutter le liquide à distiller.



Ce dispositif est donc extrêmement simple : le corps à distiller qui tombe goutte à goutte dans la gouttière portée à la température désirée est, instantanément, en partie, vaporisé; cette fraction distillée se condense sur le réfrigérant placé immédiatement sous la gouttière et se rassemble dans le ballon inférieur solidaire du manchon. Le résidu non distillé s'écoule par une ouverture placée en bas de la gouttière dans le ballon latéral.

En passant les mêmes résidus dans le même appareil ou dans des appareils identiques chauffés avec des vapeurs de corps à points d'ébullition de plus en plus élevés on obtient une suite de fractionnements bien définis, en ayant soin de maintenir une même grandeur de dépression.

La marche est sans aléas et la capacité de distillation est seulement limitée par la grandeur des ballons récepteurs qui peuvent être aussi grands que désirés.

Il faut remarquer le rodage du ballon inférieur normalisé mais extérieur au col du ballon, ce qui permet de transvaser le distillat sans le polluer avec le lubrifiant du rodage.

N° 79. — Sur les dérivés halogénés du cinéol-1.8;
par Raymond DELABY et Alice BILLUART (18-3-43).

Le but de ce travail était d'obtenir des dérivés bromés du cinéol par bromation directe en présence de carbonate de calcium saturant l'hydracide au fur et à mesure de sa formation. L'opération aboutit péniblement à un dérivé monobromé par ailleurs assez labile.

En vue de l'obtenir par double décomposition entre le dérivé chloré correspondant et le bromure de sodium, les expériences de Gandini sur la chloration du cinéol ont été reprises dans des conditions expérimentales un peu différentes. Nous avons mis en évidence l'existence de quatre composés monochlorés isomères difficilement séparables à l'état de pureté.

L'atome de chlore est très résistant à l'action des réactifs déshalogénants. Néanmoins, nous avons pu obtenir un dérivé acétylé par longue ébullition avec l'acétate d'argent ou l'acétate de potassium, l'hydrolyser en l'alcool correspondant qui fournit allophanate et deux phényluréthanes.

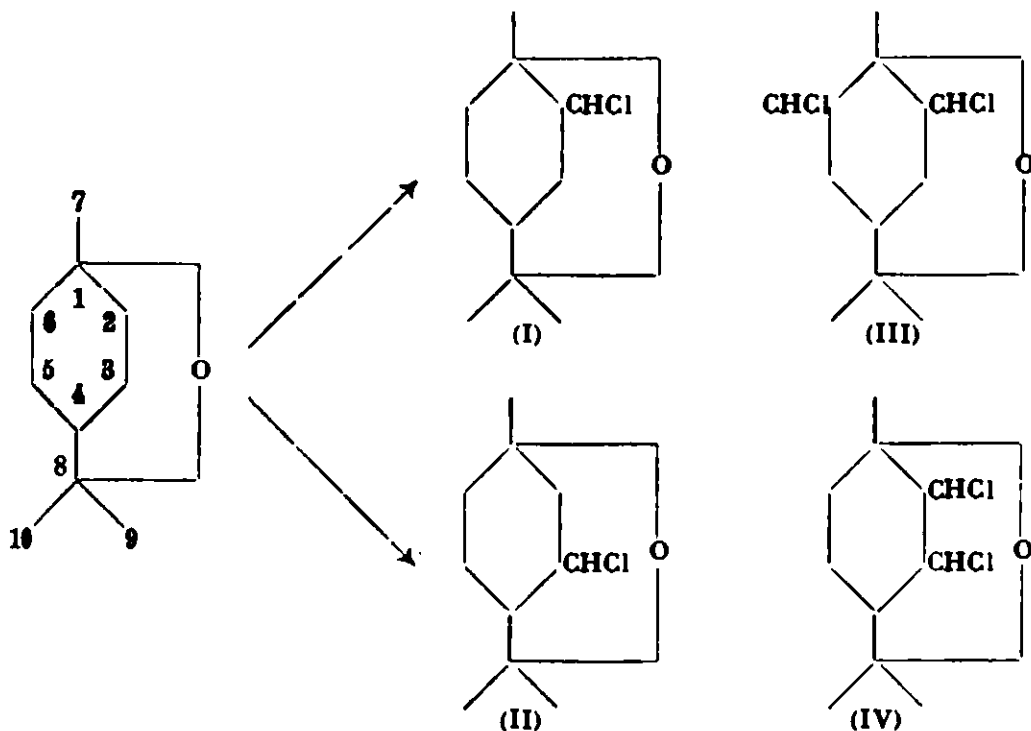
En addendum sont mentionnés quelques composés nouveaux, très distincts de cette série, obtenus en expérimentant l'oxydation de liaisons éthyliques par l'acide perbensoïque.

Chloration du cinéol.

Avant les recherches de Gandini (1) publiées à partir de 1933, on n'avait pu réussir à préparer les dérivés chlorés de substitution du cinéol. Dans l'action du chlore sur cet éther-oxyde on n'avait isolé que du chlorhydrate de cinéol $C_{11}H_{17}O$, ClH et du dichlorhydrate de dipentène $C_{10}H_{16}Cl_2$.

La réussite de Gandini est due aux modifications essentielles suivantes : dilution du chlore et du cinéol dans le tétrachlorure de carbone pour modérer l'allure trop vive de la substitution; addition d'une suspension aqueuse de carbonate de calcium pour saturer au fur et à mesure l'hydracide libéré; présence de lumière solaire très vive (les expériences ayant été effectuées à Gênes), rayonnement dont l'action catalytique est indispensable.

Des produits de la réaction, l'auteur a isolé : deux dérivés monochlorés (I et II), deux dérivés dichlorés (III et IV) et un dérivé trichloré dont la structure n'est pas connue exactement.



Chloration à la lumière artificielle. — L'opération étant effectuée en automne, à défaut de rayonnement solaire intense nous avons utilisé une lampe Osa Nitraphot 115 V, 500 B, 11.000 Lm.

Devant cette source lumineuse, une solution de 32 g de chlore dans 500 g de tétrachlorure de carbone est introduite peu à peu et en agitant dans un mélange de 64 g de cinéol, 64 g de tétrachlorure de carbone, 128 g d'eau et 30 g de carbonate de calcium précipité. L'addition de l'halogène est réglée par la vitesse du dégagement d'anhydride carbonique; il est parfois nécessaire de suspendre momentanément l'irradiation et de refroidir le mélange au moyen d'un courant d'eau froide. La réaction terminée, on essore le carbonate en excès, on décante la solution des

produits halogénés du cinéol dans le tétrachlorure de carbone, sèche sur SO_2Na , puis sur Cl_2Ca fondu. L'élimination du solvant se fait au bain-marie à la pression atmosphérique puis sous le vide de la trompe à eau.

La rectification très laborieuse est effectuée à l'aide d'une colonne Widmer d'abord sous 0,9-1 mm : on sépare une série de fractions A entre 48° et 90°, puis une autre série B de 90° à 136°.

Les fractions A sont redistillées sous 10 mm et finalement sous 50 mm de façon à comparer aux constantes fixées par Gandini; ces constantes sont pour les dérivés monohalogénés :

Monochloro-3-cinéol	$E_{b_{30}} = 110^{\circ}\text{--}112^{\circ}$	$D_{40} = 1,0552$	$n_D = 1,4804$
Monochloro-2-cinéol	$E_{b_{30}} = 126^{\circ}$	$D_{40} = 1,088$	$n_D = 1,4964$

Les réfractions moléculaires trouvées présentent une légère exaltation — respectivement 0,33 et 0,19 — sur la valeur calculée 50,49.

Dans l'opération ainsi conduite à la lumière artificielle, ce sont surtout des produits de point d'ébullition voisins du monochlorure 2 qui prennent naissance. Au treizième tour de fractionnement, il passe seulement quelques gouttes de liquide vers 110°-112°, température d'ébullition de l'isomère 3; par contre on isole de 120° à 130° les fractions suivantes :

$E_{b_{30}}$	Volume recueilli	D_{40}^{th}	n_D^{19}	R. M. trouvée
120°-123°	34 cm ³	1,058	1,479	50,48
123°-125°	12,8	1,002	1,481	50,99
125°-127°	12 cm ³	1,066	1,483	50,26
127°-130°	5 cm ³	1,071	1,484	50,44

La fraction 120°-123° est la plus abondante; sa réfraction moléculaire est théorique (calculée 50,49) mais le point d'ébullition est un peu inférieur à celui trouvé par Gandini. Les fractions suivantes isolées en moindres quantités présentent des constantes très voisines; leur constitution sera indiquée plus loin.

La série B redistillée sous 0,9 mm donne au cinquième tour une quinzaine de fractions de 57° à 150° dont la densité croît progressivement avec l'élévation du point d'ébullition ($D_{40}^{\text{th}} = 1,076$ à 1,353); elles contiennent les dérivés di et trihalogénés.

Chloration à la lumière solaire. — Une opération identique a été effectuée en juin en substituant l'action catalytique de la lumière solaire à celle de la lampe survoltée. Il est certain que le pouvoir actinique du soleil à Gênes est plus puissant qu'après la traversée de l'atmosphère parisienne. La réaction est moins vive; il est à peine nécessaire de refroidir pour modérer la vitesse de réaction. Le fractionnement est analogue au précédent.

Constitution des monochlorocinéols.

Pour essayer de réduire les intervalles de température de distillation et par conséquent d'obtenir sinon des produits rigoureusement purs, du moins des mélanges plus riches en chaque composant, nous avons réuni les fractions correspondantes des deux chlorations. Une rectification ultime sous 50 mm a donné au onzième tour, pour les dérivés monochlorés dont nous avons poursuivi plus spécialement l'étude à l'exclusion de l'identification des dérivés polychlorés :

$E_{b_{30}}$	Volume recueilli	D_{40}^{th}	n_D^{21}	Cl 0/0
118°-121°	25 cm ³	1,052	1,4795	18,81
121°-123°	72 —	1,068	1,4795	18,40
123°-125°	54 —	1,066	1,4809	18,82
125°-127°	32 —	1,067	1,4826	18,60
127°-129°	13 —	1,069	1,4832	19,20

Les dosages de chlore ont été réalisés par la méthode dite à la potasse benzylique indiquée par S. Sabetay et J. Bléger (2) : la proportion théorique pour $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCl}$ est de 18,8 0/0.

Spectres Raman. — En série terpénique cette méthode fournit de précieux renseignements dans le cas d'isomères difficilement séparables par distillation fractionnée. M. A. Guillemonat a effectué ces déterminations spectrographiques et nous l'en remercions sincèrement. Le pointé des clichés correspondant aux cinq fractions voisines signalées plus haut est rapporté ci-après; dans ce tableau, les fréquences des raies importantes sont indiquées en italiques et les abréviations

ont le même sens que dans les publications de Bourguet, Piaux, etc..., c'est-à-dire :

ff très faible
f faible
af assez faible

m moyenne
aF assez forte
F forte

TF très forte
fl flou
b bande

De plus, les chiffres affectés d'un signe indiquent les écarts entre la position mesurée et la position moyenne attribuée à la raie.

Fract. Eb _{mm}	118°-121°	121°-123°	123°-125°	125°-127°	127°-129°
Fréquences	Intensités				
206	f fl	- 4 ff	f fl	- 5 f	- 5 f
225				f	f
257	f	+ 8 f	m fl		a F
269	f fl	f	m fl	m fl	a F
299	m	f	- 5 m	f	f
323	f fl	- 4 f		m	+ 6 F
352	af	m	aF	m	m
370	F	m	+ 3 ff	+ 5 f	+ 7 f fl
394	f	fl		?	
439	f	- 3 fl?	m	- 4 af	m
467			m	af fl	m
480				f	m
506	ff				
529	m	m	F	- 4 m	m
549	m	m	F	F	F
577					f
604		?	m	f	f
621			m	m	F
654	F	m	F	F	TF
672	F	m	F	F	TF
698	?	f fl	f fl	f	f
725			f fl	m	m
777	m	m	F	F	m
820			f	6 f	f
839	f	f	f	f	
863	f	f	f	- 4 m	f
894	ff	f fl	f fl	- 5 m fl	- 5 f fl
919	m	b fl f	F	m	b fl f
934					
950	ff				
973	af		ff		
988				f	+ 5 f
1017	m	f	f fl	m	f
1050	f fl		- 5 f fl	- 5 f	
1075	f fl	f	f	m fl?	6 fl f
1104					f
1118	f fl	ff	- 6 f	- 8 f fl	fl
1168	af fl		f	f	
1180	af fl		f	- 4 m	- 4 m
1218					ff
1252	af fl		f		
1269				b fl m	
1277	af fl		f		m
1299	?		+ 6 f	+ 3 fl m	+ 7 f
1814	?				
1826			f		
1355	ff		f		
1438	b TF	b	b TF	b TF	b TF
1464					
1486	f	I	af	f	f m

Le pointé met en évidence :

1° Des raies communes dont les fréquences sont :

206 - 257 - 269 - 299 - 352 - 439 - 457 - 529 - 549 - 654 - 672 - 777 - 863 - 1017 - 1050 - 1075 - 1118 - 1163 - 1175 - 1277 - 1486;

2° Des raies particulières que l'on peut attribuer à trois composés différents; leurs fréquences sont :

1) 870 (F); 894 (f); 506 (ff); 950 (ff); 973 (m); 1855 (ff).

2) 604 (m); 698 (ff); 919-934 (F).

3) 828 (F); 480 (m); 577 (f); 619 (F); 696 (ff); 725 (m); 820 (f); 988 (f).

Les composés ainsi décelés ont des structures très voisines; ce sont des époxydes : on retrouve en effet la raie 1486 dans le spectre du cinéol selon Ronino et Cella (3).

De ces trois corps différents :

— le premier formerait l'ensemble des deux premières fractions 118-121 et 121°-123°.

— le second constituerait la fraction 123°-125°;

— le troisième serait renfermé dans les deux dernières fractions 124°-127° et 127°-129°.

Il est possible qu'il existe même un quatrième corps (raies 988 et 1017); dans ce cas, il serait inclus dans la fraction 125°-127°.

Vitesses de saponification. — La dégradation oxydative par le permanganate de potassium en milieu acide de la fraction la plus abondante (121°-123°) ne nous a pas donné des résultats aussi nets que ceux annoncés par Gandini (*loc. cit.*), mais l'opération a été effectuée sur une quantité trop petite de dérivé chloré. La même oxydation pratiquée en milieu alcalin sur la même fraction n'a toutefois pas conduit à l'acide cinéolique; ce qui permet de conclure, d'après cet auteur, qu'elle ne contient pas de dérivé chloré, substitué en 3: il a été remarqué plus haut que le point d'ébullition est d'ailleurs plus élevé d'une dizaine de degrés que celui déterminé par Gandini pour le monochloro-3-cinéol.

Les mesures d'indices de saponification fournissent des résultats plus probants. Comme la potasse alcoolique ne saponifie pas intégralement en un temps restreint ces monochlorocinéols, nous avons étudié les variations des vitesses de saponification en fonction du temps des diverses fractions isolées. Ces déterminations furent faites sur des prises d'essais de l'ordre de 0,5 g mises à bouillir au bain-marie en présence de 20 cm³ de potasse alcoolique 0,5 N (soit un large excès); après refroidissement et dilution par de l'eau neutralisée, la potasse non consommée était évaluée au moyen d'acide sulfurique titré en présence de phthaléine du phénol.

Quantités saponifiées 0/0 des fractions

Durée du chauffage	118°-121°	121°-123°	123°-125°	125°-127°	127°-129°
30 minutes	14,8	15,0	14,0	9,4	5,3
90 —	26,5	28,9	21,0	18,2	7,5
180 —	38,5	38,0	26,7	19,4	13,4
360 —	41,7	41,1	38,5	22,6	17,0

Il est apparent que la vitesse de saponification est de plus en plus lente au fur et à mesure que croît le point d'ébullition de ces fractions.

Les vitesses des deux premières fractions sont tellement voisines et différentes de celles des fractions suivantes qu'il est vraisemblable d'admettre qu'elles contiennent la même espèce ou le même mélange.

En comparant ces résultats aux indications fournies par les spectres Raman et en remarquant leur concordance complète, il semble permis d'avancer que :

— les deux premières fractions (118°-121° et 121°-123°) d'une part et la fraction médiane (123°-125°) d'autre part, sont constituées par les deux stéréoisomères *cis* et *trans* du monochloro-2-cinéol, sans qu'on puisse jusqu'ici attribuer une configuration déterminée à l'une ou à l'autre de ces parties;

— les deux dernières fractions (125°-127° et 127°-129°) ne pouvant contenir de monochlorure - 3 dont le point d'ébullition est bien inférieur et *a fortiori* du seul chlorure tertiaire possible (en 4), doivent vraisemblablement renfermer des monochlorures primaires dont deux sont théoriquement possibles, l'un en 7, l'autre en 9 ou 10. Comme pour les chlorures secondaires, des recherches plus approfondies seraient nécessaires pour préciser la composition de ces fractions, ainsi que les constances de chaque chlorure primaire pur.

Essais de transformations des monochlorocinéols secondaires. Passage à un alcool cinéolique.

L'atome de chlore des chloro-2 cinéols est très solidement fixé sur le cycle. Gandini (*loc. cit.*) a déjà signalé diverses impossibilités de transformation: substitution de Cl par un alcoyle, même en opérant sous pression à 150°, retour au cinéol par hydrogénation entreprise par divers moyens tels que zinc et acide acétique, zinc et alcool, sodium et alcool, catalyse en présence de platine, sodium et éther humide; dans ce dernier cas néanmoins, il y a élimination des éléments de l'acide chlorhydrique et formation de Δ , cinéolène $C_{10}H_{16}O$.

Nous n'avons pas réussi davantage à réaliser la réaction de duplication de Wurtz tentée soit au moyen du sodium au sein de l'éther anhydre et à la température ordinaire, soit au moyen du cuivre finement divisé ou du collargol à 150°. La déchlorhydratation avec production de cinéolène en quantité notable et isolable à l'état pur ne nous a pas donné non plus de résultats satisfaisants avec les réactifs suivants: aniline (chauffage à 180°-190°, 2 h. 30 à 6 h.), quinoléine (3 h. à 180°), phénate de sodium (3 h. à 130°). Il est en de même des tentatives de passage: au dérivé sulfoné par action du sulfite de sodium en grand excès, en milieu acétonique anhydre, à l'ébullition à reflux poursuivie durant 12 heures; au dérivé sulfocyané

en opposant les sulfocyanures de potassium ou d'ammonium; au dérivé iodé, par 12 heures d'ébullition avec l'iodure de sodium en solution acétonique.

Cependant les essais de transformation en ester acétique du chloro-2 cinéol ($E_b. = 118^{\circ}\text{--}123^{\circ}$) au moyen des acétates d'argent ou de potassium méritent d'être mentionnés ci-après malgré qu'ils ne puissent être recommandés dans la pratique.

Avec l'acétate d'argent employé en quantité sensiblement équimoléculaire, mis en suspension dans l'acide acétique et par chauffage vers 140° durant 10 heures, on isole, après les manipulations habituelles, sous 10 mm: une fraction $57^{\circ}\text{--}90^{\circ}$ (chlorocinéol récupéré) puis une fraction $100^{\circ}\text{--}107^{\circ}$ contenant, à côté de traces d'halogène, 53 0/0 d'acétate de cinéolyle (détermination par indice de saponification).

Avec l'acétate de potassium fondu récemment et même en prolongeant l'ébullition en solution acétique durant 90 heures, le résultat est moins bon; tous les produits isolés à la rectification contiennent des proportions appréciables de chlorocinéol non transformé: 84 0/0 dans la fraction $90^{\circ}\text{--}100^{\circ}$ sous 10 mm, 36 0/0 dans la fraction $100^{\circ}\text{--}107^{\circ}$ et 20 0/0 dans la fraction $107^{\circ}\text{--}115^{\circ}$, ces déterminations étant faites par la potasse benzylique (2). Par un indice de saponification, compte tenu de la proportion de monochlorure saponifiable dans l'opération (voir plus haut), on décèle dans cette dernière fraction environ 50 0/0 d'acétate de cinéolyle.

La transformation n'est guère améliorée en opérant sous pression (10 h. à 160°) et en présence d'un peu de cuivre finement divisé; la fraction $107^{\circ}\text{--}114^{\circ}$ sous 10 mm isolée dans la rectification finale contient environ 30 0/0 de chlorocinéol et 60 0/0 d'acétate de cinéolyle. Noter que cet essai a été pratiqué sur le chloro-2 cinéol $E_b. : 123^{\circ}\text{--}125^{\circ}$.

L'ester acétique impur ainsi dérivé du chlorocinéol $E_b. = 118^{\circ}\text{--}123^{\circ}$ résiste à l'alcoolyse pratiquée au moyen de l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique durant 6 heures. Par contre, il est saponifié en le portant à reflux pendant 2 heures avec un léger excès de lessive de soude à 18° B et un poids égal d'alcool méthylique facilitant le contact des liquides en présence. Après extraction à l'éther, séchage de la solution étherée, élimination du solvant, la rectification sous 9 mm donne notamment deux fractions assez visqueuses $100^{\circ}\text{--}108^{\circ}$ et $108^{\circ}\text{--}111^{\circ}$. Cette dernière renferme un alcool cinéolique (*oxydo-1.8 paramenthanol-2*) $C_{11}H_{17}O(OH)$: son indice d'acétylation pyridinée (4) est de 389, l'indice théorique de l'alcool secondaire pur est 353.

L'allophanate correspondant $C_{11}H_{17}O_3N$, a été obtenu au moyen du chlorure d'allophanyle en suspension dans le benzène et en présence de pyridine (5); recristallisé dans l'alcool bouillant il est fusible à 169° (bloc Maquenne). Analyse: 55,96 de C 0/0; 7,83 de H 0/0; 10,69 de N 0/0; calculés respectivement: 56,25, 7,81 et 10,93.

L'action de l'isocyanate de phényle sur l'alcool impur conduit après cristallisation dans le méthanol à deux *phényluréthanes* fusibles à 140° et 188° (bloc Maquenne), fournissant respectivement à l'analyse 5,10 et 5,03 de N 0/0; calculé 4,84 pour $C_{11}H_{17}O_3N$. Ces deux composés peuvent correspondre aux isomères *cis* et *trans* de l'alcool isolé, à moins qu'il ne s'agisse d'un dérivé dimorphe d'un des stéréoisomères. Gandini (*loc. cit.*) a préparé par réduction du céto-2 cinéol deux alcools secondaires dont les phényluréthanes étaient fusibles à 86° et $143^{\circ}\text{--}144^{\circ}$; il est vraisemblable que cette dernière correspond à la phényluréthane à point de fusion instantanée 140° que nous avons nous-même isolée en quantité d'ailleurs bien plus abondante que la seconde, fusible à 188° . D'après Gandini, la phényluréthane F. $143^{\circ}\text{--}144^{\circ}$ dérive de l'hydroxy-2 cinéol *cis*.

Bromation du cinéol.

L'opération fut effectuée à l'ébullition à reflux, en plein soleil, au mois de mai. On introduit en deux heures 96 g de brome (excès de 20 0/0 sur la quantité théorique) dissous dans 100 g de tétrachlorure de carbone, dans un mélange de 77 g de cinéol (0,5 mol. g), 77 g de tétrachlorure de carbone, 154 g d'eau et 40 g de carbonate de calcium précipité (théorie 25 g). Le carbonate en excès est essoré, le liquide séparé par décantation de la solution aqueuse est séché sur chlorure de calcium anhydre; après élimination du solvant dans le vide, la rectification sous 4 mm donne jusqu'à 80° un liquide incolore, de 80 à 90° un liquide légèrement brun et enfin de 90° à 106° un produit franchement coloré dégageant de l'acide bromhydrique. Ces deux dernières fractions sont lavées au moyen d'une solution de bicarbonate de sodium, séchées sur sulfate de magnésium anhydre et une nouvelle rectification permet d'isoler sous 4 mm entre 93° et 95° principalement un *bromocinéol* en faible quantité: 10,5 g contre 116 prévus théoriquement. Par analogie avec la chloration, ce composé est vraisemblablement un *monobromo-2 cinéol cis* ou *trans*, ou leur mélange.

Nous avons infructueusement tenté l'amélioration du rendement en ajoutant

divers catalyseurs utilisés avec plus ou moins de succès dans les bromations de substances organiques. La décoloration est la plus rapide en présence de soufre en fleurs ou de soufre précipité, de pyridine et de fer. Puis viennent aluminium, cuivre et ensuite magnésium et étain. Les oxydes et sels suivants n'ont pas produit à froid de décoloration après exposition à la lumière diffuse durant plusieurs mois : chlorure de zinc, chlorure stanneux, carbonate de manganèse, bioxyde de cuivre, chlorure ferrique, etc... En fait le brome s'est combiné au métalloïde ou aux métaux et aucun effet catalytique n'a été constaté.

L'action de l'acétate de potassium en milieu acétique effectuée sur le bromocinéol de la même façon que sur le dérivé chloré correspondant a donné des mélanges inséparables par distillation fractionnée pour les quantités traitées (20 g de bromocinéol rectifié dans une expérience, 55 g de ce même produit mais brut dans un autre essai) dans lesquels on a décelé à côté de l'acétate de cinéolyle (18 à 70 0/0 d'après l'indice de saponification et selon les fractions) du Δ , cinéolène (environ 30 % d'après l'indice d'iode dans deux fractions distillant à la pression ordinaire à 171°-176° et 176°-178° et issues d'une seconde rectification d'un produit bouillant initialement entre 74 et 79° sous 18 mm)

La transformation en oxyde d'éthylène de la dernière fraction 176°-178° a été réalisée au moyen de l'acide perbenzoïque et l'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène a fourni un glycol donnant un allophanate cristallisé mais se décomposant sans fondre sur le bloc Maquenne. Cette suite de réactions a porté sur de trop faibles quantités pour permettre d'annoncer des résultats plus précis.

Addendum. — Sur l'oxydation de liaisons éthyléniques par l'acide perbenzoïque.

Pour utiliser ce réactif dans la dernière partie du précédent travail, nous l'avons expérimenté sur de très petites quantités de substances connues et quelques résultats méritent d'être rapportés ci-après.

L'acide perbenzoïque a été préparé en solution chloroformique en suivant les indications de J. Lévy et R. Lagrave (6) par action en milieu toluénique anhydre de l'éthylate de sodium sur le peroxyde de benzoyle que nous avons lui-même obtenu, d'après Cumming (7), au moyen de l'eau oxygénée à 10 0/0 réagissant en milieu alcalin sur le chlorure de benzoyle. Nous avons aussi pratiqué la technique plus simple et plus rapide de B. T. Brooks et W. B. Brooks (8) qui consiste à faire réagir le chlorure de benzoyle et le peroxyde de sodium. Dans les deux cas, les solutions chloroformiques d'acide perbenzoïque titrées par iodométrie accusaient des teneurs voisines en oxygène actif.

L'action sur le dérivé éthylénique était conduite selon le processus décrit par J. Lévy et F. Wellisch (9).

Nous l'avons reproduite tout d'abord sur 3 g de pinène ($\alpha_p = -37^\circ 10'$) et l'oxyde de l' α -pinène gauche ainsi obtenu, $E_b_{11} = 73^\circ-74^\circ 5$, présentait exactement les autres constantes physiques déterminées par Prilesjaieff (10).

La même opération effectuée sur un α -pinène droit ($\alpha_p = +41^\circ 46'$) a fourni un oxyde d' α -pinène droit.

$E_b_{11} = 73^\circ-76^\circ$, $D_4^{17} = 0,966$, $n_D^{17} = 1,4708$;

R. M. trouvée 43,9; calculée pour $C_{10}H_{16}O$ 43,5.

Nous l'avons aussi appliquée au *vinylbutylcarbinol*: 4,5 g de cet alcool traités par une solution d'acide perbenzoïque à 0,5 d'oxygène actif ont donné,

3,2 g d'oxyde du *vinylbutylcarbinol* $C_4H_7-CHOH-CH-CH_2-O$, $E_b_{11} = 86^\circ-89^\circ$, $D_4^{17} = 0,968$,

$D_4^{21} = 0,951$, $n_D^{21} = 1,4388$;

R. M. trouvée 35,95, calculée pour $C_7H_{12}O$, 35,49.

Cet oxyde est hydrolysé par 75 cm³ d'eau acidulée par XX gouttes d'acide chlorhydrique; ébullition durant 25 heures; évaporation à sec de la solution filtrée; rectification sous 10 mm: la seconde fraction 163°-164° 5 cristallise presque instantanément, elle est fusible à 53° 5, constante indiquée par l'un de nous (11) pour le *butylglycérol*, dont nous avons déterminé l'indice d'acétylation pyridinée (4):

trouvé 117, calculé pour $C_7H_{14}O_2$, 122.

Enfin des opérations parallèles ont été menées sur le *vinylisobutylcarbinol* dont nous avons préparé l'*allophanate*, non encore décrit, au moyen du chlorure d'allophanyle en présence de pyridine. Après trois cristallisations dans l'alcool, il fond au bloc Maquenne à 147° 5;

N 0/0: trouvé 13,6 calculé pour $C_8H_{16}O_2N_2$, 14.

Constantes de l'oxyde de vinylisobutylcarbinol obtenues :

$E_b_{11} = 98^{\circ}\text{--}97^{\circ}$, $D_4^{20} = 0,968$, $D_4^{25} = 0,952$, $n_D^{20} = 1,4392$;

R. M. trouvée 35,92, calculée pour $C_7H_{14}O_2$, 35,49.

L'hydrolyse de cet oxyde a donné l'*isobutylglycérol*, E_b_{11} : $173^{\circ}\text{--}174^{\circ}$, solidifiable presque immédiatement, dont l'indice d'acétylation pyridinée (chauffage 2 heures) est de 126 contre 122 calculé pour $C_7H_{14}O_2$.

(1) A. GANDINI, *Gaz. Chim. Ital.*, 1933, 63, 151; 1934, 64, 118 et 302; 1937, 67, 113. — (2) S. SABBATY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 114. — (3) G. B. BONINO et P. CELLA, *Mem. Acad. Italia. Chim.*, 1932, 8 (n° 4), 5. — (4) R. DELABY et S. SABBATY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 1716. — (5) R. DELABY et E. DUPIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 6, 935. — (6) J. LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1925, 37, 1597. — (7) CUMMING, *Systematic organic Chemistry*, 3^e édit., p. 423. — (8) B. T. BROOKS et W. B. BROOKS, *J. amer. chem. Soc.*, 1933, 55, 4310. — (9) J. LÉVY et F. WELLISCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1929, 46, 929. — (10) PRILESJAIEFF, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1909, 42, 4811. — (11) R. DELABY, *Ann. Chim.* (9), 1928, 19, 316.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 80. — Sur le bromure de β -butyl allyle (Bromo-1 heptène-2) par Raymond DELABY et Jean HUBERT (10-3-43).

Ce composé, de formule $C_7H_{12}-CH=CH-CH_2Br$ a été décrit par l'un de nous (1) en même temps que plusieurs de ses homologues. Matière première importante de nos recherches, nous en avons préparé une assez grande quantité et nous avons pu ainsi procéder à un fractionnement plus serré et plus prolongé. Il était bon d'examiner les différentes fractions au spectrographe de Raman pour fixer leur composition et comparer les résultats à ceux obtenus pour des homologues inférieurs de ce bromure (2, 3 et 4).

Nous avons mis en œuvre 114 g de vinyl butyl carbinol (1 mol./g), 108 g de tribromure de phosphore (0,33 mol./g plus 20 0/0 de cette quantité théorique) et 8 cm³ de pyridine (0,1 mol./g) dans les conditions rappelées précédemment. La rectification finale est effectuée dans le vide au moyen d'une colonne Widmer. Au cinquième tour de fractionnement il vient, sous 19 mm :

I	60°-62°	5 cm ³	VII	69°-70°	10 cm ³
II	62°-63°	4 —	VIII	70°-71°	25 —
III	63°-64°	1 —	IX	71°-72°	3 —
IV	64°-66°	3 —	X	72°-73°	5 —
V	66°-68°	7 —	XI	73°-74°	6 —
VI	68°-69°	5 —			

Les fractions II, VI, VIII et XI sont examinées au spectrographe Raman après trois distillations dans le tube *ad hoc* sous 6 mm environ. Chaque spectre comporte deux raies dans la région des liaisons $C = C$ sauf de la dernière fraction XI qui n'en contient qu'une. Leurs fréquences sont :

Fraction II	1637 aF	1662 F
— VI	1637 af	1662 F
— VIII	1637 f	1662 TF
— XI		1662 TF

Les abréviations sont les suivantes (cf. notamment 2 et 4) :

f faible	aF assez forte
af assez faible	F forte
m moyenne	TF très forte

Or, d'après B. Grédy et L. Piaux (2), la fréquence Raman

de $CH_2-CHBr-CH = CH_2$ est 1638;
de $CH_2-CH = CH-CH_2Br$ *cis* est 1651;
de $CH_2-CH = CH-CH_2Br$ *trans* est 1665

et les déterminations de B. Grédy et H. Van Risseghem (4) sont :

pour $C_7H_{12}-CH Br-CH = CH_2$ de 1637;
pour $C_7H_{12}-CH = CH-CH_2Br$ *trans* de 1663.

(*) Nous devons à l'obligeance de MM. Piaux et Guillemonat les clichés Raman et leurs pointages indiqués au cours de ce mémoire et du suivant : nous les en remercions cordialement.

Ces indications permettent de conclure que les trois premières fractions examinées contiennent du bromure secondaire $C_4H_7-CHBr-CH=CH_2$, à côté du bromure primaire *trans* $C_4H_7-CH=CH-CH_2Br$; les proportions approximatives sont :

Fraction II	40 0/0	de secondaire	60 0/0	de primaire <i>trans</i>
— VI	15 0/0	—	85 0/0	—
— VIII	8 0/0	—	92 0/0	—

La dernière fraction XI est constituée exclusivement par du bromure primaire *trans* dont les constantes sont: $E_{b,1} = 73^{\circ}-74^{\circ}$; $d_4^{20} = 1,191$; $d_4^{15} = 1,170$; $n_D^{15} = 1,477$. R. M. calculée 41,82 trouvée 42,70 $\Delta = + 0,88$.

Par contre nous n'avons pu isoler le bromure secondaire à l'état pur par rectification du mélange des fractions I à VI inclus du tableau précédent. Les premiers centimètres cubes issus de cette rectification ont été examinés au Raman en prenant la précaution de ne pas les redistiller dans le tube Raman pour éviter toute isomérisation sous l'action de la chaleur. Le cliché ainsi obtenu ne diffère pas de celui obtenu pour la fraction II du fractionnement primitif, si ce n'est par la présence d'un fond continu qui gêne beaucoup le pointage : il comporte les deux raies 1637 Å et 1662 Å correspondant donc au mélange de 40 0/0 de bromure secondaire et 60 0/0 de bromure primaire. L'isolement de ce bromure secondaire ne serait possible qu'en rectifiant à basse température sous pression très réduite des quantités plus importantes de ces produits de tête.

Ces résultats sont donc parallèles à ceux obtenus dans l'action du tribromure de phosphore sur le vinyl propyl carbinol : B. Grédy et H. Van Risseghem (4) ont abouti à un mélange de 5 à 10 0/0 de bromure secondaire et le reste de bromure primaire *trans*; les deux bromures furent d'ailleurs isolés par rectification à basse température, l'isomérisation de chacun d'eux sous l'action de la chaleur conduisant au mélange en équilibre ci-dessus indiqué.

Il en est de même dans l'action de Br_2P soit sur le vinyl méthyl carbinol, soit sur l'alcool crotylique qui fournit, d'après B. Grédy et L. Piaux (2), 10 0/0 de bromure secondaire à côté du dérivé primaire; cependant, celui-ci est constitué par 90 % de *trans* et 10 0/0 de *cis*. Cette dernière forme n'a pu être mise en évidence dans le cas des homologues supérieurs étudiés.

Les vitesses d'isomérisation $R-CHBr-CH=CH_2 \rightleftharpoons R-CH=CH-CH_2Br$ doivent être variables, toutes conditions égales d'ailleurs, selon la grandeur du radical substitué.

Pour $R = H$, Young et Winstein (3) ont constaté que chacun des bromures purs conduit au mélange en équilibre de 14 0/0 de secondaire et 86 0/0 de primaire atteint en quelques jours à la température ordinaire, en moins d'une heure à 75° et en cinq minutes à 100° .

Pour $R = C_2H_5$, B. Grédy et H. Van Risseghem (4) ont montré que le bromure de β -propyl allyle, donc le dérivé primaire, était converti par vieillissement ou à la suite de plusieurs distillations en un mélange à 10 0/0 de secondaire et 90 0/0 de primaire.

Dans le cas présent ($R = C_4H_9$), le bromure primaire *trans* est un peu plus stable : un échantillon dont la pureté a été contrôlée par spectrographie Raman et qui a, de ce fait, subi déjà trois distillations dans le tube à examen a été conservé à l'obscurité durant 13 mois. Au bout de ce temps et après une nouvelle distillation sous 20 mm, car il était partiellement altéré, le spectre montre dans la région des $C=C$ une seule raie de fréquence 1662 TF qui est celle du bromure primaire. Le bromure de β -butyl allyle *trans* après conservation de plus d'un an à l'obscurité et après avoir subi sept distillations dans le vide n'a subi aucune isomérisation décelable en tout cas par le moyen si sensible de la spectrographie Raman.

Essai de transformation du bromure de β -butyl allyle en octène-3-olique.

La préparation des acides éthyléniques β - γ , soit $R-CH=CH-CH_2-COOH$ est réalisable, tout au moins jusqu'à 9 ou 10 atomes de carbone, à partir des nitriles correspondants (R. Delaby et J. Lecomte [5]). L'hydrolyse reste toutefois délicate : lactones, hydroxyacides, et surtout acides isomères α - β ont tendance à se former simultanément.

Comme ces nitriles dérivent commodément des bromures $R-CH=CH-CH_2Br$ (voir 6 ainsi que le mémoire suivant dans le présent Bulletin), nous pensions pouvoir passer directement aux acides par carbonatation des magnésiens correspondants.

Houben (7) obtint ainsi l'acide vinyl acétique $CH_2=CH-CH_2-COOH$ mais en carbonatant au cours de la préparation du bromure d'allyle-magnésium, car il était admis à cette époque (1903) que le bromure d'allyle magnésium ne pouvait être préparé indépendamment, mais qu'il devait être composé sur lequel il devait réagir; le rendement n'était que de 11 0/0.

C'est seulement en 1928 que Gilman et Glumphy (8) indiquèrent les conditions particulières permettant la préparation indépendante des magnésiens puis sa carbonatation; le rendement en acide vinylacétique s'éleva à 21 0/0.

Ces conditions (addition lente d'une mol./g du bromure d'alcyle à 3,5 at./g de magnésium en présence de 7,5 mol/g d'éther et agitation continue) furent appliquées au bromure de butyl allyle. L'opération dura près de 5 heures. En continuant l'agitation et en refroidissant extérieurement, on fit passer le courant d'anhydride carbonique durant trois heures. Après hydrolyse en transvasant sur de la glace pilée, acidification par de l'acide sulfurique dilué et les manipulations habituelles d'extraction du produit formé, la rectification finale sous 11 mm (colonne Widmer) donne :

1	102°-104°	8 cm°	$D_4^{20} = 0,810$	$n_D^{20} = 1,4449$
2	104°-106°	8	0,810	1,4450
3	106°-109°	7	0,828	1,4450
4	109°-112°	3,5	0,847	1,4451
5	112°-115°	5	0,865	1,4453
6	115°-130°	2,5	0,867	1,4510
7	130°-145°	3,5	0,869	1,4610

Ces différentes fractions ne contiennent plus de bromure non transformé : elles sont toutes insolubles dans les solutions alcalines; elles fixent aisément le brome avec dégagement de chaleur.

Il était vraisemblable d'admettre que dans les conditions où le bromure d'allyle donne naissance au magnésien correspondant, son homologue, le bromure de butyl allyle ne fournit que des hydrocarbures diétyléniques.

Cette constatation rejoignait celle de Ch. Prévost et G. Richard (9) qui ont obtenu des hydrocarbures par action du magnésium sur le bromure de β -éthylallyle : ils ont d'ailleurs procédé avec les proportions habituelles d'un at./g de magnésium par mol./g de bromure et non dans les conditions précisées par Gilman et Glumphy. Après douze rectifications et en partant de quantités appréciables de produit (250 cm³) ils purent isoler trois décadiènes bien définies et déterminer leurs constitutions.

En répétant l'expérience sur 1 at./g de Mg et 1 mol./g de bromure de butylallyle, l'allure de la rectification finale et les constantes des fractions isolées sont d'ailleurs identiques aux données rapportées plus haut. Les circonstances nous ont empêchés de recommencer la préparation en plus grande quantité pour tenter d'isoler à l'état pur les tétra-décadiènes formés dans cette réaction.

Nous avons aussi tenté la réaction de duplication de Wurtz au moyen du sodium.

A 3 g de sodium (0,1 at./g plus environ 20 0/0) et 12 g d'éther anhydre, on ajoute 17,5 g de bromure de butylallyle (0,1 mol./g); il faut de suite modérer la réaction qui se déclare violente, en refroidissant extérieurement de façon qu'il ne se manifeste qu'une douce ébullition régulière. Quand celle-ci a cessé, on décante la partie liquide, on lave à l'éther anhydre le résidu de sodium en excès et de bromure de sodium. Des solutions étherées le solvant est distillé et le résidu est rectifié. La majeure partie passe entre 111° et 114° sous 15 mm, $d_4^{19} = 0,8157$, $n_D^{19} = 1,4475$, alors que dans l'opération effectuée au moyen du magnésium, les températures extrêmes de distillation ont entre elles un écart de plus de 20°.

Il semble donc que dans cette duplication réalisée au moyen du sodium au lieu de magnésium, il y ait formation prépondérante et presque exclusive de l'hydrocarbure à chaîne linéaire, en l'espèce le tétradécadiène-5.9. C'est du moins ce qui résulte de la comparaison des constantes physiques que nous avons déterminées; il conviendrait de les compléter par quelques spectres Raman : nous en avons été empêchés par les circonstances.

Remarquons cependant que l'opération n'a porté que sur une faible quantité de bromure; il se peut que la séparation ait été moins exacte que dans le fractionnement issu de plusieurs expériences que nous avons effectuées au moyen du magnésium; toutefois la majeure partie des hydrocarbures provenant de ces opérations distille nettement à température plus basse que celui (ou ceux) provenant de la duplication au moyen du sodium.

Observons enfin que nous n'avons obtenu qu'un dérivé bromé liquide à partir de cet hydrocarbure Eb₁₁ : 111°-114°, tandis que C. Prévost avait isolé un tétra-bromure cristallisé avec le décadiène-3.7.

(1) R. DELABY et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 750. — (2) B. GRÉDY et L. PIAUX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 1, 1485. — (3) W. G. YOUNG et S. WINSTEIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, 57, 2013. — (4) B. GRÉDY et H. VAN RISSSEGHEM, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1936, 45, 177 et C. R., 1936, 202, 489. — (5) R. DELABY et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 1007. — (6) R. DELABY et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 755. — (7) HUBERT, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1903, 36, 2897. — (8) H. GILMAN et J. H. MC. GLUMPHY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1928, 43, 1322. — (9) C. PRÉVOST et G. RICHARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 49, 1368.

N° 81. — Sur les nitriles éthyléniques et en particulier sur les $\alpha.\beta$ et $\beta.\gamma$ octène-nitriles; par Raymond DELABY et Jean HUBERT (10-3-43).

1. Étude de l'octène-3 nitrile-1
 $C_8H_{11}-CH=CH-CH_2-CN$

L'action du cyanure cuivreux sur les bromures de β -alcoyl-allyle a fait l'objet d'une investigation en série par R. Delaby et J. Lecomte (1). Il nous a semblé intéressant de la reprendre de façon plus approfondie et dans un cas particulier, en mettant en œuvre le bromure primaire *trans* pur décrit dans le mémoire précédent (bromure de β -butyl-allyle) ainsi que des mélanges de bromures primaire et secondaire dont la composition était déterminée par spectrographie Raman: le produit de la réaction était en effet susceptible de contenir — notamment en cas de déplacement de la double liaison au cours de l'action du cyanure cuivreux — les octènes nitriles (*cis* et *trans*) à liaison éthylénique en $\alpha.\beta$ et en $\beta.\gamma$, soit respectivement, $C_8H_{11}-CH_2-CH=CH-CN$ et $C_8H_{11}-CH=CH-CH_2-CN$, ainsi que le nitrile correspondant au bromure secondaire $C_8H_{11}-CH(CN)-CH=CH_2$.

Les opérations ont porté sur trois produits de la rectification du bromure de β -butyl-allyle:

Eb_{11} = 60°-66°	contenant environ	40 0/0	de bromure secondaire
Eb_{11} = 66°-73°	—	8 0/0	—
Eb_{11} = 73°-74°	reconnu bromure <i>trans</i>	pur.	—

A titre d'exemple voici la technique suivie dans une opération:

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on mélange 44,2 g de bromure (0,25 mol./g) et 23,5 g de cyanure cuivreux (quantité théorique plus 5 0/0); le tout est chauffé lentement jusqu'à 100°-105°. Dès que la réaction est amorcée, on éloigne la source de chaleur; une douce ébullition se poursuit régulièrement et lorsque celle-ci a cessé, on chauffe à 100° pendant 1 heure environ. Après refroidissement le contenu du ballon est distillé directement sous pression réduite: on a isolé ainsi 26 g de liquide brut distillant entre 90° et 96° sous 19 mm qu'on rectifie de nouveau dans le vide à l'aide d'une colonne Widmer.

Les courbes de distillation des produits issus des trois opérations s'étant révélées identiques, les différentes fractions furent mélangées et le fractionnement poursuivi dans le vide. La séparation ne semble plus avancer à partir du 4° tour; le cinquième se présente comme suit:

Eb_{11} = 65°-75°	vol. recueilli	1,5 cm ³	jaunâtre.
75°-84°	1		incolore.
84°-89°	8		—
89°-93°	3		—
93°-95°	50		—

Seule la première fraction contient des traces de bromure non transformé.

Spectrographie Raman. — Les deux principales fractions, la troisième et la cinquième ont été examinées.

La cinquième Eb_{11} : 93°-95° donne une seule raie éthylénique de fréquence 1673 et une autre raie 2250 caractéristique de la fonction nitrile. Elle est donc constituée par l'octène nitrile $\beta.\gamma$ -*trans* $C_8H_{11}-CH=CH-CH_2-CN$. Les fréquences sont en effet à peu près les mêmes que celles observées pour des composés ne contenant que l'une ou l'autre de ces fonctions, ce qui montre l'absence de conjugaison. Ces fréquences sont:

1674 pour $C_8H_{11}-CH=CH-CH_2OH$	(2)
1646 pour $C_8H_{11}-CHOH-CH=CH_2$	(2)
2249 pour CH_2-CN	(3)

Voici d'ailleurs les constantes du nitrile pur (octène-3-nitrile-1) et son spectre complet:

$$Eb_{11} = 93^{\circ}-95^{\circ}; d_4^{20} = 0,855; d_4^{25} = 0,837; n_D^{25} = 1,4369.$$

R. M. trouvée 38,50, calculée 38,48; $\Delta = + 0,02$.

Fréquences Raman: 329 af (e) - 367 m (e) - 529 f (e) - 881 f (e) - 900 f (e) - 923 f (e) - 942 f (e) - 1054 af (e) - 1070 af (e) - 1107 m (e) - 1216 m (k, e) - 1298 af (k, e) - 1315 af (k, e) - 1418 af (k, e) - 1440 af (k, e) - 1456 af (k, e) - 1673 F (k, e) - 2250 baF (k, f, e) - 2854 m (k) - 2877 m (k) - 2912 F (k) - 2937 m (k) - 2964 m (k) - 3015 m (k).

Le spectre complet de la troisième fraction Eb_{11} : 84°-89° n'a pu être obtenu; très sensible à la lumière de l'arc à mercure, elle jaunit et donne un fond continu. Un spectre ne put être observé qu'avec excitation 4358 par le procédé d'Andant (addition de 1 0/0 de nitrobenzène): étant données les intensités très différentes

de l'effet Raman pour un nitrile à liaisons non conjuguées et pour un dérivé du benzène, les raies du nitrobenzène apparaissent nettement sur le cliché avec une force comparable à celle du produit étudié.

En plus de la raie 2250 caractéristique de la fonction nitrile, deux autres raies apparaissent dans la région $C = C$: l'une forte à 1673, l'autre moyenne à 1646. Cette troisième fraction est donc constituée par un mélange du nitrile *trans* ci-dessus identifié et du nitrile ramifié (au plus 30 0/0) $C_6H_5-CH(CN)-CH=CH_2$, correspondant au bromure secondaire et dont la fréquence éthylénique 1646 est celle du vinyl-éthylcarbinol indiquée plus haut.

Ainsi donc, le cyanure cuivreux réagissant sur le bromure de β -butyl-allyle *trans* et sur des mélanges de ce bromure $C_6H_5-CH=CH-CH_2Br$ et de son isomère secondaire $C_6H_5-CHBr-CH=CH_2$, donne, dans tous les cas, un mélange des nitriles correspondants $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CN$ et $C_6H_5-CH(CN)-CH=CH_2$, ce dernier dans la proportion d'environ 8 0/0. La stabilité du bromure primaire, qui est plus grande que celle de ses homologues inférieurs (voir le mémoire précédent dans ce Bulletin), n'est cependant pas considérable puisqu'il a suffi de le porter à 100°-105° pendant 1 heure en présence de cyanure cuivreux pour qu'il s'isomérisse, pour une faible part, il est vrai, en dérivé secondaire, chaque composé halogéné subissant alors la double décomposition avec le sel cuivreux. C'est ainsi que nous interprétons la formation des deux nitriles; il paraît moins vraisemblable que le nitrile *trans* une fois formé s'isomérisse lui-même directement par chauffage dans les mêmes conditions: nous n'avons pas vérifié cette autre possibilité.

Hydrogénation en octylamine. — Avec A. Horeau qui disposait de l'appareillage tout monté et que nous remercions de son concours, l'hydrogénation de l'octène-3 nitrile fut effectuée en phase liquide en présence de nickel Raney. Une solution alcoolique au dixième de 6,1 g du nitrile (0,05 mol./g) est agitée vigoureusement avec le métal dans une atmosphère d'hydrogène. L'absorption est d'abord très rapide: 2,46 l fixés dès la première heure alors que 0,7 l seulement sont absorbés au cours de la deuxième. Après 2 h. 15 de contact, il ne semble plus y avoir absorption: à ce moment 3,16 l ont été fixés contre 3,6 l théoriquement. L'alcool est éliminé par distillation après transformation de l'amine en chlorhydrate par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique; vers la fin de l'opération, le chlorhydrate précipite. La masse est reprise par l'eau et l'amine est mise en liberté par un léger excès de soude; on décante puis on épuise à l'éther la couche aqueuse. Les solutions étherées jointes à l'amine séparée par décantation sont séchées sur de la potasse. Après élimination du solvant, la rectification du résidu donne une fraction de cœur (3 cm³) bouillant entre 179° et 180°, $d_4^{20} = 0,775$, $n_D^{20} = 1,4234$ dont le *picrate*, préparé par mélange de solutions préalablement refroidies de l'amine dans l'alcool et d'acide picrique dans l'eau est fusible à 112°,5 au bloc Maquenne après recristallisation dans le benzène.

Ces caractères furent retrouvés pour l'octylamine que nous avons préparée d'autre manière, à partir de la pèlargonamide en suivant les indications de Hoogewerff et Van Dorps (4); de plus le mélange des *picrates* de ces bases fond à la même température.

Cette transformation confirme bien les résultats déduits de l'examen spectrographique: la fraction Eb.: 93°-95° est constituée par l'octène-3 nitrile-1 *trans* à l'exclusion de nitrile à chaîne ramifiée puisqu'il conduit par hydrogénation à l'amine saturée correspondante à chaîne linéaire.

II. Quelques dérivés caractéristiques et dosage des nitriles éthyléniques.

Pour cette étude nous avons préparé deux paires de nitriles isomères α - β et β - γ : les nitriles crotoniques $CH_3-CH=CH-CN$ et le vinyl-acétonitrile $CH_2=CH-CH_2-CN$ soit les butène nitriles d'une part, les octène-nitriles α - β $C_6H_{11}-CH=CH-CN$ et β - γ $C_6H_9-CH=CH-CN$, $CN-CH_2-CH_2-CN$ d'autre part.

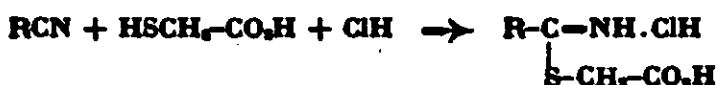
Le *vinyl acéto nitrile* (Eb.: 117°-117°,5) résulte de l'action du cyanure cuivreux sur le bromure d'allyle. Les *nitriles crotoniques* ont été obtenus par isomérisation du précédent au moyen du mélange phénol phénate de sodium selon Bruylants (5).

Pour l'autre paire, celle des *octène-nitriles*, nous avons utilisé comme isomère β - γ la fraction distillant entre 93° et 95° sous 20 mm et reconnue *trans* par spectrographie Raman. Cette fraction a été transformée en ses isomères α - β *cis* et *trans* de la façon suivante. Le mélange isomérisant est tout d'abord préparé en chauffant vers 150° au bain d'huile 50 g de phénol et 10 cm³ de lessive de soude à 33° B; il distille de l'eau et du phénol dont on recueille environ 25 g; le résidu est une masse dure, bien anhydre, mais facilement pulvérisable. Pour l'isomérisation, on ajoute 4 g de ce mélange (contenant sensiblement 1 g de phénate et 3 g de phénol) à 20 g d'octène-3-nitrile-1 *trans*; réaction violente que l'on modère en refroidissant, puis chauffage de 2 heures à 150°; après refroidissement, lavages à la soude diluée, à l'eau et séchage sur chlorure de calcium. La rectification sous 15 mm effectuée au moyen d'une colonne Widmer donne au troisième tour:

$E_{b_{10}} = 78^{\circ}-80^{\circ}$	4,5 cm°	$D_4^{20} = 0,828$	$N_D^{20} = 1,4408$
$E_{b_{10}} = 80^{\circ}-88^{\circ}$	3,5		
$E_{b_{10}} = 88^{\circ}-90^{\circ}$	6,5	$D_4^{20} = 0,828$	$N_D^{20} = 1,4415$

Ces deux fractions extrêmes représentent respectivement les isomères *cis* et *trans* de l'octène-2 nitrile-1 que Bruylants et Fonteyn (6) ont antérieurement préparés par déshydratation de la cyanhydrine de l'œnanthol. Nous avons trouvé pour leurs indices de brome (voir plus loin) 3,8 0/0 pour le *cis* et 6,1 0/0 pour le *trans* : Bruylants indique 2 et 5 0/0.

Combinaisons avec l'acide thioglycolique. — Les quelques nitriles non saturés en α, β et en β, γ que nous avons préparés se caractérisent aisément par leur combinaison d'addition avec l'acide thioglycolique en présence d'acide chlorhydrique de la même façon que l'ont montré originellement Condo, Hinkel, Fassero et Shriner (7) pour les nitriles saturés :



Dans des quantités équimoléculaires de nitrile et d'acide thioglycolique récemment rectifié ($E_{b_{11}} : 104^{\circ}-106^{\circ}$ et celui-ci en léger excès) mises en solution dans poids égal d'éther anhydre, le tout refroidi dans de la glace fondante, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique anhydre. La réaction commence au bout d'une heure; pour l'acétonitrile, elle est terminée après 1 h. 1/2 de passage. Le volumineux précipité blanc est essoré, lavé plusieurs fois à l'éther anhydre, séché sous vide en présence d'acide sulfurique et de potasse caustique. Finalement le produit est recristallisé dans l'alcool à 95° .

La répétition de cet essai sur l'acétonitrile nous a donné un rendement pratiquement quantitatif.

Les auteurs de la méthode caractérisent le chlorhydrate du composé iminé ainsi formé par un point de décomposition qu'ils déterminent comme un point de fusion, au tube mince plongé dans un bain. Une première détermination leur donne un point approximatif; on laisse alors le bain se refroidir de 5° environ et on procède à une seconde détermination qui correspond au point de décomposition choisi. Pour la combinaison de l'acétonitrile, on obtiendrait d'abord 114° , puis 115° . Nous n'avons pas retrouvé ces nombres : selon la vitesse de chauffe, le produit se décompose entre 96° et 104° ; de plus le produit jaunit, brunit et finalement se liquéfie. Doit-on considérer comme point de décomposition le jaunissement initial ou la liquéfaction finale? Pour éviter ces incertitudes, il nous paraît préférable de retenir le point de fusion au bloc Maquenne sur lequel le produit jaunit et fond instantanément, à 138° dans le cas présent.

De plus, ces produits d'addition titrés rapidement au moyen de soude décinormale en présence de bleu de bromothymol se conduisent comme des diacides. Les auteurs américains expriment les résultats en « équivalent neutre », soit le demi-poids moléculaire de la combinaison. Pour la combinaison de l'acétonitrile nous trouvons 88,5 contre 87,8 trouvé par les auteurs précités et 84,7, nombre théorique.

Bien que le chlore de ces chlorhydrates soit ionisé, la précipitation directe du chlorure d'argent donne des résultats erronés; il faut recourir à la destruction de la matière organique au moyen de la chaux. Pour la même combinaison, nous trouvons 20,6 0/0 de chlore contre 20,9 théoriquement.

L'application de la méthode que nous avons faite aux nitriles éthyléniques appelle les remarques suivantes. La vitesse de réaction est très ralentie avec les nitriles à poids moléculaire assez élevé; le passage de l'acide chlorhydrique doit être prolongé : 5 heures pour l'octène nitrile- α, β par exemple avant d'obtenir le précipité au sein de la solution étherée. De plus, les produits bruts sont jaunâtres, pâteux et il faut les purifier par cristallisation dans l'alcool. Il est préférable de ne pas diluer dans l'éther : les précipités sont alors bien blancs et il suffit de les laver à l'éther anhydre : mais les rendements sont abaissés de moitié, 40 à 50 0/0 contra 80 à 90.

Ces analyses ont donné les résultats suivants :

Combinaison avec :	Équivalent neutre		Cl 0/0	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé
Vinylacétonitrile.....	100,1	97,7	18,2	18,1
Nitriles crotoniques.....	98,8	97,7	18,4	18,1
Octène nitriles α, β <i>cis</i> et <i>trans</i>	125,8	125,7	14,0	14,1
Octène nitrile β, γ <i>trans</i>	123,8	125,7	13,8	14,1

Indice de brome. — En 1922, P. Bruylants (6) a attiré l'attention sur la grande

différence d'aptitude réactionnelle des nitriles crétoniques et vinylacétique vis-à-vis du brome. Un de ses collaborateurs, G. Heim (8), mit au point une méthode de dosage des nitriles éthyléniques β,γ en présence de leurs isomères α,β ; il déterminait les conditions à réaliser pour que les premiers fixent instantanément une molécule de brome tandis que les seconds restaient pratiquement inertes. Mais alors qu'il expérimenta sur plusieurs nitriles α,β et même parfois sur leurs stéréoisomères *cis* et *trans*, le seul nitrile β,γ dont il disposa fut le nitrile vinylacétique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$. Il admettait donc implicitement que les homologues de ce dernier $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ fixaient intégralement la molécule de brome dans les conditions expérimentales semblables que l'on rappelle ci-après.

Cinq cm³ d'une solution chloroformique du nitrile renfermant 1/40 de mol./g pour 100 cm³ sont agités vigoureusement pendant une dizaine de secondes dans une salle faiblement éclairée avec 50 cm³ d'une solution environ décimolaire de brome contenant 100 g de bromure de potassium par litre. On détermine l'excès de brome par iodométrie: addition de solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et titrage au thiosulfate. Notons que pour le nitrile vinylacétique, cet excès de brome est égal environ à la quantité fixée. Nous avons trouvé 98,8 0/0 du brome (moyenne de 4 dosages) qui devrait théoriquement être absorbé.

Contrairement à l'hypothèse de Heim, la fixation du brome est loin d'être intégrale pour les homologues supérieurs; nous avons obtenu :

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	Brome fixé	82,6 0/0
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	50,5 0/0
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	30,4 0/0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ iso}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	29,2 0/0
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	14,7 0/0

La vitesse d'addition du brome diminue avec l'augmentation du poids moléculaire du nitrile.

Nous avons eu soin de faire les déterminations sur les fractions de queue des nitriles rectifiés soigneusement (au moins 4 tours) de façon qu'ils soient exempts de nitrile ramifié $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})-\text{R}$. La réaction est d'ailleurs encore moins rapide avec les nitriles de cette forme. Nous avons mis en œuvre une fraction de la distillation de l'octène-nitrile- β,γ , distillant entre 84° et 89° et que le spectre Raman révélait composée de 80 0/0 de nitrile *trans* à chaîne linéaire et 20 0/0 de son isomère à chaîne ramifiée. Soumis à l'action du brome dans les conditions où le nitrile *trans* pur en fixait 30,4 0/0, le mélange de ces nitriles n'en absorbe que 27,5 0/0, ce qui correspond à une addition de 16 0/0 seulement pour le nitrile $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Dans le but de fixer intégralement le brome sur $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$ *trans* pur par exemple nous avons étudié l'influence de l'éclairement, de la durée de contact, de la concentration en halogène.

Avec un éclairage naturel restreint, la vitesse de fixation d'une solution décimolaire est de 30 0/0 de la quantité théorique en 12 secondes, 56,4 0/0 après 15 minutes, 62 0/0 après 20 minutes, 73 0/0 après 35 minutes. Dans le laboratoire normalement éclairé, en 12 secondes on fixe déjà davantage de brome, soit 38,4 0/0; en 15 et en 30 minutes, on a respectivement 67,2 et 82,8 0/0.

En doublant la quantité d'halogène (solution 0,2 N de brome) on ne fixe encore que 89 0/0 en 12 secondes (contre 30 0/0 avec une solution 0,1 N) sous un éclairage restreint. La quantité théorique est absorbée par exposition près d'une baie vitrée et après 15 minutes de contact; ce sont les conditions qu'il convient d'adopter pour le dosage des homologues du nitrile vinyl acétique en présence de leurs isomères α,β (tout au moins pour les termes jusqu'en C₆).

Indice de sulfocyanogène. — Nous avons essayé d'appliquer à la caractérisation et au dosage des nitriles éthyléniques la fixation du sulfocyanogène qui a donné de bons résultats d'après Kaufmann (9) dans le cas d'hydrocarbures insaturés.

En suivant la technique indiquée par Krassilchik (10) et en utilisant des solutions 0,1 N et 0,33 N de sulfocyanogène dans l'acide acétique rigoureusement anhydre, nous n'avons pas réussi à fixer plus de 1 0/0 de sulfocyanogène sur les nitriles éthyléniques α,β ou β,γ , même en prolongeant l'action durant 60 heures avec la solution 0,1 N et 24 heures avec la solution 0,33 N.

Ce résultat est semblable à celui obtenu pour les acides par Krassilchik lui-même. Il est vraisemblable que, comme pour ces derniers, la liaison éthylénique reprendrait sa réactivité vis-à-vis du sulfocyanogène si le groupement nitrile se trouvait plus éloigné.

(1) R. DELABY et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 755. — (2) B. GRÉDY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 415. — (3) *Tables annuelles des Constantes*, 1937, p. 26. — (4) S. HOOGWERFF et W. A. VAN DORPS, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1887, 8, 387. — (5) P. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1922, 81, 227. — (6) P. BRUYLANTS et M. FOSTEYN, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1934, 43, 211. — (7) F. E. CONDO, E. I. HINKEL, A. FASSERO et R. L. SHRINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 230. — (8) G. HEIM, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1930, 80, 458. — (9) KAUFMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1923, 56, 2514; 1924, 57, 923; 1928, 60, 1390. — (10) A. KRASSILCHIK, *Ann. Comb. liq.*, 1935, 10, 927.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 82. — Sur les sulfamides-amidines.

I. Généralités. Para-sulfamido-benzamidina et composés apparentés.

par R. DELABY et J. V. HARISPE (5.5.43).

Dans une même molécule, les auteurs ont réuni les groupements sulfonamide et amidine dans le dessein d'étudier l'influence de cette conjonction sur les activités bactériostatiques et parasiticide (anti-leishmania) généralement liées à chacun de ces radicaux. Cet exposé présente les propriétés des premières substances synthétisées dans cette voie : la parasulfamido-benzamidine et l'imino-ester correspondant.

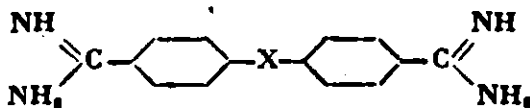
La fonction *amidine* (amide-imine) est caractérisée, on le sait, par le groupement $-C(NH_2) = NH$ dont l'analogie de structure avec le radical *amide* $-C(NH_2) = O$ a conditionné la nomenclature. Par exemple : $CH_3.C(NH_2) = NH$ sera l'*acétamidine* et $C_6H_5.C(NH_2) = NH$, la *benzamidine*.

Découvertes par Strecker (1) dès 1857, baptisées par Wallach (2) en 1876, les amidines ont été surtout étudiées par Bernthsen puis Pinner à la fin du siècle dernier. Leur étude pharmacologique remonte à 1894, où la NN'-diphényl-acétamidine, produit de condensation de la phénacétine et de la phénétidine, fut proposée par Tauber (3) comme succédané de la cocaïne en ophtalmologie (Holocalme de Meister Lucius). Depuis lors, et jusqu'à une date toute récente, de très nombreux composés de structure analogue ont été synthétisés en vue de leur éventuel pouvoir anesthésique local.

Toutefois, d'autres amidines ont manifesté des propriétés pharmacodynamiques fort différentes. C'est ainsi qu'on a observé (4) une nette *action hypertensive* chez la *p*-hydroxy phényl acétamidine dont on aperçoit la parenté avec les β -phényl-éthylamines sympathicomimétiques (sympatol, véritol, parédrine), un certain *pouvoir antiseptique* de l'*o*-hydroxy benzamidine de structure analogue à l'acide salicylique et une intéressante *action hypoglycémisante* (5) chez les diamidines correspondant aux acides gras dibasiques à longue chaîne, ce qui en fait des rivales de ces adjuvants de la cure insulinique que sont les polyméthylène-diguanidines (synthalines).

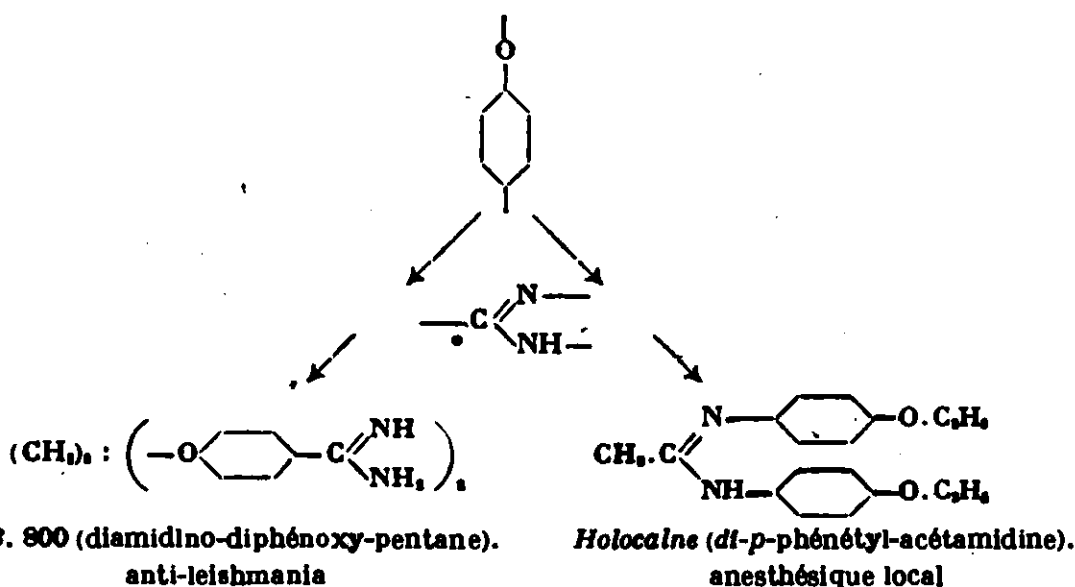
C'est précisément en étudiant plus complètement les diverses diamidines synthétisées à ce propos que plusieurs chimistes anglais eurent l'idée d'en essayer l'action éventuelle sur les maladies causées par les protozoaires. Les premiers résultats (Easson et Pyman, 1931) furent négatifs pour les benzamidines opposées à la malaria et aux trypanosomiasés (4). Toutefois dès 1937, King, Lourie et Yorke (7) (8) affirmèrent l'action trypanocide des diamidines tandis que May et Baker (9), Ewins et Ashley (6) faisaient breveter le diamidino stilbène.

Dès lors, une voie intéressante s'ouvre aux chercheurs. Il est établi que l'activité parasiticide est liée à des structures du type :



où X peut être : soit une double liaison stilbénique, soit une chaîne polyméthylénique uniquement carbonée ou comportant des maillons d'oxygène.

Dans ce dernier cas, il est digne de remarque que l'on soit arrivé par modifications successives à retourner, en quelque sorte, la structure des anesthésiques locaux initialement étudiés. Pour une part, l'activité pharmacologique semble dépendre de l'accouplement au radical amidine, du groupement éther-oxyde phénolique. Mais, on a des anesthésiques locaux hypertenseurs si la conjugaison se fait par l'azote, tandis que, par le carbone, on aboutit à des parasitocides et des hypoglycémisants :



Ces premières données étant connues, il nous a paru intéressant de tenter de réunir dans une même molécule les groupements sulfonamide et amidine et de rechercher quel serait le retentissement éventuel de cette conjonction sur les activités bactériostatique et parasiticide de chacun de ces radicaux.

En cours de travail, nous avons eu connaissance des brevets de Pyman et Cohen (10) et de Vinnek (11) relatifs à des composés du type :

$\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (sulfanilamido-alcoyl-amidines)

et $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (guanidide sulfanillique), où le groupe amidine dépend plus ou moins directement du radical sulfonamide.

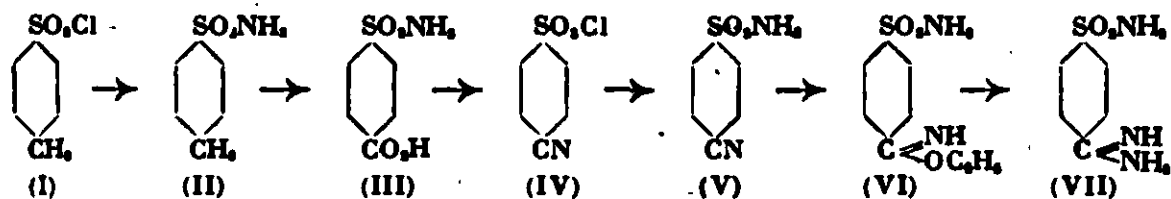
Les circonstances actuelles ne nous ont pas permis de savoir si ces substances présentaient un intérêt pharmacologique.

Quoi qu'il en soit, notre but a été différent, et nous avons cherché à fixer au noyau benzénique lui-même le radical $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (*).

On trouvera dans le présent exposé, les détails expérimentaux concernant la plus simple des sulfamides-amidines : la *p*-sulfamido-benzamidine.

Dans des chapitres ultérieurs, nous décrirons la préparation et les propriétés des produits de substitution de cette substance : en collaboration avec M^{lle} S. H. Renard, les *p*-sulfamido-benzamidines substituées dans le groupement amidine, avec M^{lle} Y. Chevrier, les *p*-sulfamido-benzamidines substituées dans le groupement sulfamide, avec M. F. Bonhomme les *p*-sulfamido-benzamidines substituées à la fois dans les deux groupements. Enfin, en collaboration avec M. J. Paris, les *o* et *m*-sulfamido-benzamidines simples et substituées.

Parmi les multiples procédés d'obtention des amidines (dont on pourra trouver un tableau synoptique et une énumération complète dans le travail de M^{lle} S. H. Renard (12), nous n'avons pratiquement employé que le suivant dont voici le schéma dans le cas de la *p*-sulfamido-benzamidine.



Partant du chlorure de *p*-toluène sulfonyl (I), sous-produit de la fabrication de la saccharine, on passe à la *p*-toluène sulfonamide (II) par action de l'ammoniaque.

(*) On sait, par ailleurs, que le pouvoir bactériostatique du sulfanilamide n'est pas strictement lié à la position juxta-nucléaire du groupement aminé et qu'on a mis en évidence d'intéressantes propriétés antibactériennes chez des composés du type Marfanil : $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$. *A priori*, on ne peut donc opposer à l'éloignement de l'azote aminé la corrélation de structure du *p*-sulfanilamide et de la vitamine H' antisulfamid (acide *p*-aminobenzolique).

Une oxydation (acide chromique) conduit à l'acide *p*-sulfamido benzolique (III) qu'on traite par le pentachlorure de phosphore selon Remsen, Hartmann et Muckenfuss (13).

Le produit obtenu : chlorure de *p*-cyano-benzène sulfonyle (IV) est transformé en *p*-cyano-sulfonamide (V) par action de l'ammoniaque. Ce nitrile, traité par le gaz chlorhydrique en milieu alcoolique anhydre conduit à l'imino-benzoate (VI) à l'état de chlorhydrate. Enfin, une solution alcoolique d'ammoniac transforme cet imino-ester en *p*-sulfamido-benzamidine (VII).

Ajoutons, pour conclure, que cette dernière substance est en cours d'expérimentation physiologique. Les premiers résultats semblent d'ailleurs n'indiquer qu'une médiocre activité antibactérienne : l'ingestion du chlorhydrate de *p*-sulfamido-benzamidine permet la survie indéfinie de 25 0/0 des souris infectées par le streptococcus Morve. Ce chiffre s'élève toutefois à 34 0/0 en employant la voie sous-cutanée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du *p*-toluène sulfamide (*p*-tosylamide) (II).

Ce sous-produit de la fabrication de la saccharine par certains procédés (14) se trouve généralement dans le commerce; nous n'avons eu à le préparer qu'une fois.

On purifie d'abord le chlorure de tosylo (15) en le fondant sous l'eau (500 cm³ pour 20 g environ); on décante et on recommence l'opération au moins trois fois. On ajoute alors 200 cm³ d'une dilution au demi d'ammoniaque concentrée et chauffe doucement d'abord, puis fait bouillir (16). On décante la solution, qu'on remplace par une nouvelle solution ammoniacale, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le chlorure ait disparu.

Par refroidissement le tosylamide cristallise en lamelles transparentes, F. 137°. Rendement: 60 0/0.

Préparation de l'acide *p*-sulfamido-benzolique (III).

<i>p</i> -tosylamide.....	84 g
Bichromate de potassium.....	100 g
Acide sulfurique concentré.....	150 g (80 cm ³)
Eau distillée.....	240 cm ³

On dissout le bichromate dans l'eau et l'acide sulfurique, laisse refroidir, puis ajoute cette solution au tosylamide (qu'on a placé dans un ballon d'au moins un litre de capacité). On chauffe doucement, retire la flamme dès le début de l'ébullition et maintient une douce ébullition pendant une heure à reflux.

Il est indispensable de retirer la flamme dès que commence l'ébullition; à cette température, en effet, s'amorce la réaction. Elle devient très vite tumultueuse et oblige souvent à plonger le ballon dans un bain d'eau froide, pour éviter les projections. Cinq minutes après le début de l'ébullition, tout le tosylamide est dissous et l'acide commence à se déposer.

Après refroidissement, on écrase la masse solide décantée dans l'eau distillée, et lave, avec au moins 5 litres d'eau, jusqu'à ce que l'acide (pratiquement insoluble à froid) soit devenu parfaitement blanc, et que l'eau de lavage ne soit plus colorée. On essore et sèche; soit à l'étuve vers 50°, soit dans le vide sulfurique. Cet acide brut peut servir à la préparation du nitrile; il est obtenu avec un rendement théorique.

Recristallisé dans l'eau à l'ébullition (1 l pour 15 g), il se présente sous forme de paillettes ou d'aiguilles incolores, fusibles vers 293°. Le rendement en produit pur est de 80 0/0.

Préparation du nitrile *p*-sulfamido benzolique (V).

Ce nitrile peut se préparer, selon Miller et Sprague (17), par action du cyanure cuivreux sur le sel de diazonium du sulfanilamide. Toutefois, le rendement ne dépassant pas 60 0/0, nous avons préféré utiliser la curieuse réaction de Remsen Hartmann et Muckenfuss (13) caractérisée par le réarrangement total de la molécule, l'atome d'azote migrant du groupement sulfamide au groupement acide pour former le groupement nitrile.

Acide p-sulfamidobenzotique.....	50 g
Pentachlorure de phosphore.....	104 g

On mélange intimement l'acide et le pentachlorure, puis chauffe, à reflux, progressivement, jusqu'à 120° (bain d'huile). Quand la masse atteint 60°, elle commence à se ramollir et du gaz chlorhydrique se dégage. Quand ce dégagement a cessé, on distille l'oxy-chlorure formé en élevant peu à peu la température de la masse jusqu'à 170° d'abord, puis en la maintenant jusqu'à ce qu'il ne semble plus rien distiller. On porte alors à 190°-195° pendant une dizaine de minutes. Quand tout l'oxychlorure est chassé, on va jusqu'à 200°, sans dépasser cette température, et on verse aussitôt dans un mortier bien sec.

Après refroidissement, on reprend par l'eau froide, essore et lave très abondamment, puis sèche dans le vide sulfurique.

Le sulfochlorure brut ainsi obtenu (IV) constitue une poudre brune, à forte odeur d'oxychlorure. On le traite immédiatement par l'ammoniaque, en ajoutant, peu à peu 2 cm³ d'ammoniaque du commerce par g du produit. Quand l'échauffement a cessé, on ajoute de l'eau distillée (5 cm³ par g) et on fait bouillir longuement, en rajoutant de l'eau quand cela est nécessaire, de façon à toujours conserver le volume initial de liquide.

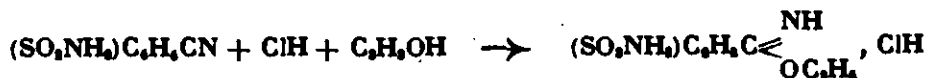
Quand le liquide ne sent plus que faiblement l'ammoniaque, on ajoute une notable proportion de noir animal; puis on fait bouillir encore 10 minutes; on filtre à chaud.

Par refroidissement, on obtient des aiguilles légèrement beiges, fondant vers 160°; ce nitrile brut peut servir directement à la préparation de l'iminoester.

Pour le purifier, on le décolore à nouveau au noir animal, et recristallise dans cinq parties d'eau. Dans ces conditions, on obtient de belles aiguilles, transparentes, pouvant atteindre plusieurs cm de long : F. 169°; solubles dans cinq parties d'eau bouillante, très peu solubles à froid : 75 parties à 0°; solubles dans 4 parties d'alcool bouillant et 60 parties d'alcool à 0°; très légèrement solubles dans l'éther, le benzène; un peu soluble dans l'acétate d'éthyle.

Le rendement en produit pur varie, si l'opération a été bien conduite, de 60 à 82 0/0 selon la qualité du pentachlorure mis en œuvre. Avec un pentachlorure redistillé et conservé à l'abri de toute humidité, on obtient, de façon régulière, 80 0/0. (Il va de soi que le matériel et l'acide devront être parfaitement secs.)

Préparation du chlorhydrate de p-sulfamidolminobenzoate d'éthyle (VI).



L'iminoester est préparé selon la technique habituelle; cette opération exige un alcool rigoureusement absolu (distillé sur sodium).

On dissout le nitrile dans cet alcool (60 cm³ par g); on refroidit à 0°. La solution est saturée par du gaz chlorhydrique sec, en maintenant la température vers 0° par un mélange réfrigérant. On abandonne à la glacière. Au bout de 24 heures environ, la précipitation commence; et on peut séparer le solide après 4 ou 5 jours. La solution-mère alcoolique sera remise à la glacière, et en 8 à 10 jours abandonnera encore une petite quantité de chlorhydrate d'iminoester. On essore et met 24 heures au vide sur potasse caustique. On conserve en flacon bien bouché. Dans ces conditions le produit n'a subi aucune altération après 10 mois de conservation. Rendement : 80 0/0. L'eau-mère alcoolique pourra servir à une nouvelle opération; on a dans ces conditions un rendement qui va jusqu'à 95 0/0.

Le chlorhydrate d'iminoester est une poudre cristalline, à odeur légèrement piquante de fraise fermentée; récemment préparé, il fond vers 174°; par conservation, il perd peu à peu l'excès d'acide chlorhydrique, et son point de fusion s'élève jusqu'à 182°-183°.

Très soluble dans l'eau; soluble dans le méthanol; très peu soluble dans l'éthanol absolu, à peu près insoluble dans l'éther sec, le benzène.

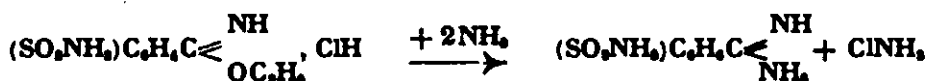
L'iminoester libre est obtenu par précipitation par l'ammoniaque, de la solution récente du chlorhydrate. On lave abondamment à l'eau distillée et recristallise dans l'alcool. Poudre blanche cristalline, F. 157°.

Analyse (semi-micro Kjeldahl)* :

Subst. 33,0 et 28,12 mg; SO₂H, 0,02 n : 14,82 et 12,42 cm³, soit N 0/0 12,43 et 12,22. Calculé pour C₁₀H₁₀O₂N₂S : N 0/0 12,3.

(*) Le dosage de l'azote dans la plupart des substances décrites dans ce travail se fait commodément après destruction des matières azotées en présence de SO₂HK et d'acétate mercurique. Il est bien rare que l'on ait à recourir à une hydrogénation iodhydrique précédant la destruction par le milieu acide.

Préparation de la p-sulfamidobenzamidine (VII).



Le chlorhydrate d'iminoester finement pulvérisé est traité par de l'alcool absolu (distillé sur sodium) saturé de gaz ammoniac, à raison de 1,5 cm³ par g. Un peu de chlorhydrate est traité par de l'alcool absolu ammoniacal dilué au dixième, jusqu'à odeur persistante d'ammoniac; on ajoute alors de l'iminoester jusqu'à disparition de l'odeur, puis de nouveau de l'alcool dilué, de l'iminoester, etc..., et quand on a un volume suffisant de liquide (10 cm³ par g d'iminoester à faire entrer en réaction) on poursuit de même, mais avec de l'alcool saturé d'ammoniac. On abandonne 36 à 48 heures à l'étuve à 40°.

Il se forme un dépôt de cristaux blanc-crème, en oursins, mélangé à une fine poudre très blanche de chlorure d'ammonium. On dissout ce dépôt dans l'eau légèrement chlorhydrique. On filtre et fait cristalliser par addition d'ammoniaque. On sépare et sèche dans le vide sulfurique la p-sulfamidobenzamidine ainsi obtenue en poudre blanche ou en lamelles transparentes, F. 251°. Rendement : 92 0/0.

Semi-microcombustion :

Subst. 22,47 et 22,64 mg; H₂O : 9,49 et 9,50 mg; CO₂ : 34,96 et 35,09 mg; d'où H 0/0 : 4,72 et 4,69; C 0/0 : 42,45 et 42,29. Calculé pour C₇H₈O₂N₂S : H 0/0 : 4,62; C 0/0 : 42,78.

Semi-micro-Kjeldahl :

Subst. 27,61 et 17,87; SO₂H₂ 0,02 n : 20,89 et 18,44 cm³; soit N 0/0 21,46 et 21,32. Calculé pour C₇H₈O₂N₂S : N 0/0 : 21,38.

100 cm³ de solution aqueuse saturée contiennent 0,62 g de substance à 15°. Le pH est de 9,4. Ce produit est plus soluble à l'ébullition : 1 pour 150; il cristallise par refroidissement en lamelles nacrées, insolubles dans l'éthanol, l'éther, le benzène, le toluène, le chloroforme.

On obtient le chlorhydrate C₇H₈O₂N₂S, ClH par dissolution de la base dans l'eau chlorhydrique, on concentre à l'ébullition et laisse cristalliser par refroidissement en lamelles incolores, F. 242°.

Semi-microcombustion :

Subst. 21,33 mg; H₂O : 8,14 mg; CO₂ : 26,80 mg. D'où H 0/0 : 4,27 et C 0/0 : 35,65. Calculé pour C₇H₈O₂N₂SCl : H 0/0 : 4,27; C 0/0 : 35,68.

Micro Dumas :

Subst. 1,835 mg; N lu 0,29 cm³; d'où N 0/0 : 17,59. Calculé pour C₇H₈O₂N₂SCl : N 0/0 17,83.

Ce chlorhydrate en solution saturée lui communique un pH de 5,5 à 5,7, qui ne varie pas, même après 15 jours de conservation. 100 cm³ de cette solution saturée, à 15°, contiennent 35 g de chlorhydrate.

- (1) A. STRECKER, *Ann.*, 1857, 108, 325. — (2) WALLACH O., *Ann.*, 1876, 184, 1. — (3) E. TAUBER, *Brevet allemand* 79.868 du 16 mars 1894. — (4) T. EASSON et P. L. PYMAN, *J. Chem. Soc.*, 1931, 184, 2991). — (5) W. A. BROOM, *J. pharmacol. exp. therapeutics*, 1936, 57, 81. — (6) A. J. EWINS et N. J. ASHLEY, *Brevet anglais* 510.097 du 25 août 1935). — (7) H. KING, E. M. LOURIE et W. YORKE, *Lancet*, 1937, 333, 1360. — (8) E. M. LOURIE et W. YORKE, *Ann. trop. med. parasitol.*, 1939, 33, 289. — (9) MAY et BAKER Ltd, *Brevet anglais* 507.565 du 10 décembre 1937. — (10) F. L. PYMAN et A. COHEN, *Brevet anglais* 519.136 du 28 septembre 1938. — (11) P. S. VINNEK (AMERICAN CYANAMID CO), *Brevet américain* 2.218.490, du 23 février 1940. — (12) S. H. RENARD, *Synthèse de quelques sulfamides amidines*. Thèse Pharmacie, Paris, 1943. — (13) REMSEN, HARTMANN et MUCKENFUSA, *Amer. chem. J.*, 1896, 18, 150. — (14) P. V. MAC KIE, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1921, 40, 150. — (15) R. A. FELDHOFF, *Pharm. Z.*, 1929, 74, 756). — (16) F. F. BLICKE et E. S. BLAKE, *J. am. chem. Soc.*, 1931, 53, 1015. — (17) E. S. MILLER, F. M. SPRAGUE, L. W. KISSINGER et L. F. MAC BURNEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, 62, 2099.

N° 83. — Action des solutions d'acide sulfurique à diverses concentrations sur la cellulose; par Georges CHAMPETIER et Jeanne BONNET (1.3.1943).

L'action sur la cellulose des solutions aqueuses d'acide sulfurique conduit suivant leur concentration à la formation de dérivés d'addition ou de substitution. Dans les solutions de concentration inférieure à 770 g d'acide sulfurique par litre, il y a simple addition de l'acide et de la cellulose; la quantité d'acide fixé croît avec la concentration de l'acide. La combinaison d'addition est détruite par lavages à l'eau et la cellulose initiale est régénérée. Pour les concentrations comprises entre 770 g et 930 g d'acide par litre, il y a formation d'esters sulfuriques de la cellulose à taux d'estérification croissant, en quantité de plus en plus importante. Par action de l'acide sulfurique à 980 g d'acide par litre sur la cellulose, on peut isoler un sulfate acide de cellulose répondant sensiblement à la formule $C_6H_7O_5SO_3H$.

Il est bien connu que les acides minéraux réagissent sur la cellulose pour donner suivant la quantité d'eau présente, soit des dérivés d'addition, soit des dérivés de substitution. Le cas le plus typique est celui de l'acide nitrique. L'acide nitrique de densité inférieure à 1,4 réagissant sur la cellulose forme un composé d'addition de formule $2 C_6H_{10}O_5 \cdot NO_2H$. Cette combinaison moléculaire est détruite par l'eau en régénérant la cellulose sous la forme mercerisée. L'action des acides nitriques plus concentrés donne des nitrocelluloses, dérivés de substitution, dont le taux d'estérification est d'autant plus grand que la concentration initiale de l'acide était plus forte. Il est ainsi possible d'obtenir une nitrocellulose à 12,5 0/0 d'azote en mettant en œuvre de l'acide nitrique de densité 1,5 (1). Des observations analogues ont été effectuées sur le mode d'action des solutions d'acide perchlorique qui donnent également, suivant leur concentration, soit la combinaison d'addition $2 C_6H_{10}O_5 \cdot ClO_3H$ soit un perchlorate de cellulose (2).

Dans bien des cas l'ester cellulosique de l'acide minéral ne peut être préparé que par voie indirecte ou en présence d'un agent déshydratant, mais les solutions aqueuses de l'acide donnent naissance à la combinaison moléculaire d'addition. Aussi on connaît un phosphate de cellulose (3) et l'un de nous a pu mettre en évidence la formation d'un dérivé d'addition de la cellulose et de l'acide orthophosphorique $3 C_6H_{10}O_5 \cdot PO_3H$, obtenu en immergeant la cellulose dans une solution d'acide phosphorique contenant plus de 1.000 g d'acide par litre (4). De même, on a décrit une chlorocellulose (5) et des dérivés d'addition de la cellulose et de l'acide chlorhydrique (6).

Il semble donc que, d'une manière générale, l'on puisse faire correspondre à tout ester cellulosique d'un acide minéral un ou plusieurs dérivés d'addition ayant des domaines d'existence propres entre certaines limites de concentration des systèmes cellulose-acide-eau (*).

L'action de l'acide sulfurique sur la cellulose permet de préparer des sulfates de cellulose déjà signalés en 1819 par Braconnot, étudiés ensuite par Stern, entre autres chercheurs (8). Ce sont d'ailleurs des produits à degré d'estérification assez faible; les trisulfates de cellulose ne peuvent être obtenus que par l'emploi de l'anhydride sulfurique ou de la chlorhydrine sulfurique (9). On est conduit à penser que l'action sur la cellulose des solutions d'acide sulfurique moyennement concentrées doit donner lieu à la formation de combinaisons moléculaires d'addition analogues à celles signalées avec les autres acides minéraux.

La cellulose de linters de coton traitée pendant 24 heures, à la température de 20° par des solutions sulfuriques de concentration inférieure à 700 g par litre ne retient après essorage, puis lavages à l'eau, aucune quantité appréciable d'acide sulfurique; elle a conservé sa structure primitive et redonne le diagramme de diffraction de rayons X de la cellulose ordinaire.

Il est toutefois facile d'observer que la solution sulfurique subit, après immersion de la cellulose, une baisse de concentration traduisant une absorption d'acide sulfurique par la cellulose et, par suite, la formation possible de composés d'addition de la cellulose et de l'acide sulfurique.

Dans ce domaine de concentrations des solutions sulfuriques, les réactions d'hydrolyse de la cellulose demeurent assez faibles, ce qui permet de calculer la quantité d'acide sulfurique fixé par la cellulose, soit en déterminant par dosage acidimétrique la variation de concentration de la solution avant et après immersion de la cellulose, soit en faisant appel à la méthode d'extrapolation apparentée à la méthode des restes, décrite antérieurement par l'un de nous (4) et appliquée alors au cas de la soude et à celui de l'acide phosphorique. Ces deux méthodes

(*) Il en est de même pour l'action des solutions alcalines sur la cellulose qui donne naissance à des composés d'addition; les alcalis-celluloses (4), tandis que l'on connaît des dérivés de substitution, les cellulosates alcalins, obtenus, il est vrai, par action du métal sur la cellulose au sein de l'ammoniac liquide (7).

deviennent d'ailleurs de plus en plus difficilement applicables lorsque la concentration des solutions sulfurique dépasse 700 g d'acide par litre; les résultats sont alors faussés à la fois par les phénomènes d'hydrolyse de la cellulose et par la dispersion dans la solution d'imprégnation.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Concentration SO_3H_2 , g/litre.....	200	540	625	685	730	766
Mol. SO_3H_2 fixées par groupe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$..	0,08	0,1	0,13	0,17	0,23	0,27

On constate la fixation d'une quantité croissante d'acide sulfurique lorsque l'on augmente la concentration de la solution acide. L'acide fixé demeure éliminable en totalité par lavages à l'eau. Toutefois, il n'est pas possible de mettre en évidence dans le domaine de concentrations envisagées une zone d'absorption constante d'acide par la cellulose, et s'il est plausible d'envisager la formation de combinaisons d'addition, par analogie avec les résultats obtenus avec les acides nitrique, perchlorique, phosphorique et chlorhydrique, il est impossible de préciser la forme du composé formé.

Au delà de la concentration de 770 g d'acide sulfurique par litre, la dissolution de la cellulose dans la solution sulfurique devient de plus en plus importante, et l'addition ultérieure d'eau ne reprécipite qu'une quantité de plus en plus faible de cellulose, d'ailleurs fortement hydrolysée.

Pour étudier les composés formés, par action des solutions d'acide sulfurique de concentration supérieure à 800 g par litre, nous avons utilisé la technique indiquée par Stern (8). La cellulose de linters de coton (20 g) est ajoutée par petites portions à la solution d'acide sulfurique de concentration déterminée (100 cm³), en évitant toute élévation de température. On obtient ainsi une masse sirupeuse qui est diluée par addition de glace (1.000 g) puis filtrée pour éliminer la cellulose reprécipitée. Après lavages à l'eau, la cellulose régénérée ne retient plus d'acide sulfurique libre et ne contient pas de soufre combiné tant que la concentration de la solution sulfurique initiale est inférieure à 930 g d'acide par litre. Pour cette concentration la quantité de cellulose récupérée est très faible et celle-ci est très fortement dégradée.

La dilution des dispersions de cellulose dans les solutions sulfurique contenant plus de 930 g d'acide par litre ne détermine aucune précipitation de produit cellulosique. La solution est alors neutralisée par la baryte et filtrée pour éliminer le sulfate de baryum formé, puis le filtrat est concentré au bain-marie et enfin traité par l'alcool à 95°. Lorsque la concentration de la solution sulfurique initiale reste comprise entre 930 g et 980 g d'acide par litre, cette addition d'alcool ne détermine la précipitation que de traces du sel de baryum d'un sulfate acide de cellulose. A partir de la concentration de 980 g d'acide par litre, la quantité de sel de baryum précipitable devient rapidement beaucoup plus importante (3 à 5 g). Sa composition varie lorsque les conditions opératoires sont légèrement modifiées mais elle reste toutefois voisine de celle qui correspond à la formule $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. Il y a donc eu formation d'un sulfate acide de cellulose, de formule probable $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{SO}_3\text{H}$ lorsque l'on a fait agir l'acide sulfurique très concentré sur la cellulose.

Ainsi, l'action des solutions aqueuses d'acide sulfurique de concentrations croissantes sur la cellulose donne, comme dans le cas de l'acide nitrique ou de l'acide perchlorique, tout d'abord un composé d'addition, puis un ester sulfurique de la cellulose. Ce dernier, qui est un ester acide, ne peut être isolé en quantité relativement importante qu'en faisant réagir sur la cellulose l'acide sulfurique pratiquement exempt d'eau.

(1) E. KNECHT, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1904, 37, 549; K. ANDRESS, *J. phys. Chem.*, 1923, 136, 279; C. TROGUS, *Cellulose chem.*, 1934, 15, 104; G. CHAMPETIER et R. MARTON, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 102. — (2) K. ANDRESS et REINHARDT, *J. Phys. Chem.*, 1930, 151, 425. — (3) I. G. FARBENINDUSTRIE, *D. B. P.*, 1930, 547812; *B. P.*, 1927, 279796. — (4) G. CHAMPETIER, *Ann. Chimie*, 1933, 20, 88. — (5) CARRÉ et MAUCLÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 1148. — (6) K. HESS et M. ULMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1941, 74, 119. — (7) P. C. SCHERER et R. E. HUSSEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2344; P. SCHORIGIN, N. MAKAROWA-SEMLJANSKAJA, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1936, 69, 1713. — (8) BRACONNOT, *Ann. Chim. Phys.*, 1819, 13, 185; A. L. STERN, *J. Chem. Soc.*, 1895, 67, 74, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1894, 13, 1230. — (9) W. TRAUBE, B. BLASER et E. LINDEMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1932, 65, 603; E. GEEAURR-FUELNEO et O. DINGLER, *J. Am. Soc.*, 1930, 7, 2849; W. TRAUBE, B. BLASER et C. GRUNERT, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1928, 61, 754.

1° 84. — Préparation de tungstates alcalina par voie sèche; par MM. Émile GARRIÈRE, Henri GUITER et Roger GIACOMINI (29.6.43).

L'action de l'anhydride tungstique sur les carbonates et sulfates alcalins à température élevée permet d'obtenir des sels du type $\text{WO}_3 \cdot p\text{M}_2\text{O}$, le nombre p étant fonction des quantités relatives de produits mis en présence. Un de ces sels, le tungstate $\text{MO}_3 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$ n'avait pas été signalé. Dans chaque cas, nous avons pu déterminer la température minima de réaction.

Mode opératoire.

Nous avons étendu à la chimie du tungstène les études par voie sèche, déjà effectuées pour le vanadium et le niobium (1); nous avons ainsi fait réagir l'anhydride tungstique sur les carbonates de lithium, de sodium et de potassium et sur les sulfates de sodium et de potassium en variant la température et les proportions des constituants du mélange initial.

Un certain nombre de chercheurs du siècle précédent avaient préparé des tungstates alcalins par voie sèche, à partir des oxydes ou des carbonates, mais en prenant toujours les produits dans les proportions stoechiométriques (2).

Nous avons utilisé comme appareil de chauffage un four électrique, qui nous permettait d'obtenir en palier, au bout de 2 h. 1/2 de marche, des températures de 360° C. à 1230° C. Avec un couple thermo-électrique chromel-alumel, nous avons repéré à 10° près les températures atteintes.

Au cours d'essais préliminaires, nous avons étudié les possibilités de volatilisation des produits mis en œuvre. L'anhydride tungstique n'est pas volatil à 1200°. Après une demi-heure de chauffage, une perte de masse de 20/0 se produit à 1000° pour le carbonate de sodium, à 1200° pour le sulfate de sodium, à 850° pour le carbonate de potassium, à 1000° pour le sulfate de potassium. Le carbonate de lithium étant plus facilement dissociable, il suffit d'un chauffage de 10 minutes à 800°, pour lui faire perdre 20/0 de sa masse.

Il nous sera donc possible, lorsque nous aurons opéré à des températures assez basses, de déterminer la quantité d'oxyde métallique unie à l'anhydride tungstique; d'après la perte de masse subie en cours de réaction et uniquement imputable au départ d'anhydride carbonique ou sulfurique.

Si l'anhydride tungstique n'est pas en excès, il en résulte une possibilité de détermination du nombre p .

Lorsque cette méthode d'analyse des tungstates obtenus était inemployable, nous avons utilisé l'une des deux méthodes de dosage de l'anhydride tungstique préconisées par M. Berkem (9), la précipitation et le dosage sous forme de tungstate de baryum, la précipitation sous forme de tungstate de benzidine et le dosage à l'état d'anhydride tungstique.

La masse d'oxyde métallique combiné était alors obtenue par différence.

Détermination des températures de début de réaction.

Nous avons constaté qu'un chauffage prolongé à une certaine température θ n'entraînait aucune perte de masse et qu'un chauffage beaucoup plus bref à une température $\theta + \epsilon$ entraînait un départ d'anhydride volatil correspondant à l'obtention d'un tungstate défini. La température de début de réaction est comprise entre θ et $\theta + \epsilon$. Voici les résultats que nous avons trouvés :

Carbonate de sodium.....	580°	20°
Sulfate de sodium.....	780°	20°
Carbonate de potassium.....	630°	20°
Sulfate de potassium.....	880°	20°
Carbonate de lithium.....	780°	40°

Tungstates alcalins obtenus.

A partir du carbonate de sodium. — Le nombre n de molécules de carbonate de sodium pour une molécule d'anhydride tungstique variant de 1,5 à 5, et la température de 600° C. à 1200° C., nous n'obtenons toujours qu'un produit blanc, amorphe, soluble dans l'eau, qui est dû au tungstate normal $\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Le nombre $1/n$ des molécules d'anhydride tungstique pour une molécule de carbonate de sodium variant de 1,3 à 2 et la température de 700° C. à 900° C., nous obtenons des aiguilles cristallines blanches et brillantes, très peu solubles dans l'eau, mais solubles dans la soude, constituées par du bitungstate $2\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Lorsque le mélange était plus riche en anhydride tungstique, les mêmes aiguilles brillantes étaient mêlées de paillettes gris-vert dont nous n'avons pu les séparer.

A partir du sulfate de sodium. — Le nombre n des molécules de sulfate de sodium pour une molécule d'anhydride tungstique variant de 1,5 à 3 et la température de 950° C. à 1200° C., nous obtenons le tungstate normal $\text{WO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$.

Le nombre $1/n$ des molécules d'anhydride tungstique pour une molécule de sulfate de sodium variant de 1,3 à 2 et la température de 950°C. à 1000°C. , il se forme le bitungstate $2\text{WO}_3, \text{Na}_2\text{O}$.

A partir du carbonate de potassium. — Le nombre n variant de 1, 3 à 4, et la température de 750°C. à 1100°C. , il se forme un produit blanc, amorphe, qui est du tungstate normal $\text{WO}_3, \text{K}_2\text{O}$.

Le nombre $1/n$ variant de 1,3 à 2 et la température de 750°C. à 900°C. , nous obtenons des cristaux blancs, brillants, légèrement solubles dans l'eau bouillante de bitungstate $2\text{WO}_3, \text{K}_2\text{O}$.

A partir du sulfate de potassium. — Le nombre n variant de 1,3 à 3 et $1/n$ de 1,3 à 2, pour des températures comprises entre 900°C. et 1200°C. , nous n'obtenons toujours que le bitungstate $2\text{WO}_3, \text{K}_2\text{O}$.

A partir du carbonate de lithium. — Le nombre n variant de 2 à 5 et la température de 800°C. à 1000°C. , nous obtenons une masse blanche amorphe de tungstate $\text{WO}_3, 2\text{Li}_2\text{O}$. Si n est inférieur à 2, le carbonate de lithium est toujours entièrement décomposé, ce qui indique la tendance à donner encore le tungstate $\text{WO}_3, 2\text{Li}_2\text{O}$, mélangé peut-être avec un autre sel que nous n'avons pu déterminer.

Conclusions. — 1° Lorsque les sels alcalins à anhydres volatils sont en excès, nos résultats sont venus confirmer les lois expérimentales dégagées par MM. Carrière et Guiter de la préparation, dans ces conditions, des vanadates et des niobates. Une vérification remarquable résulte de la préparation du sel $\text{WO}_3, 2\text{Li}_2\text{O}$ qui n'avait jamais été signalé;

2° Lorsque les sels alcalins à anhydrides volatils sont en défaut par rapport à l'anhydride tungstique, — condition qui n'avait pas été réalisée au cours du travail précédent de MM. Carrière et Guiter, — nous obtenons en général des sels différents de ceux préparés dans le cas précédent. Il n'y a exception que dans la préparation à partir du sulfate de potassium;

3° L'attaque des sulfates par l'anhydride tungstique débute à une température plus élevée que celle des carbonates correspondants.

(1) CARRIÈRE et GUIER, *Bull. Soc. Chim.*, (5^e série), 1941, 8, 692 et 693. — (2) RICHK, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1857, 50, 49-53; FORCHER, *Stizunber, Wien. Akad.*, 1862, 44, 164; HALESKI, *Ber.*, 1900, 33, 1223; FUNK, *Ber.*, 1900, 33, 3700; VON KNORRE, *J. Prakt. Chem.*, 27, 49 à 98; WOHLER, *Ann. Chim. phys.*, 1825, 29, 46; ANTHON, *J. Prakt. Chem.*, 1836, 9, 941; ZETNOW, *Pogg. Ann.*, 1867, 130, 16 et 241; ULLICK-SITZUNBER, *Wien Akad.*, 1867, 58, 148; MARQUERITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 1846, 17, 478. — (3) RIZA BERKEM, *Thèse Sciences physiques*, Montpellier, 1939.

ERRATA

M. Justin MUELLER. Note communiquée à la Section de Lille :

Acide urique et urates (*Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 233-234).

p. 233, *in fine*, au lieu de :

$$\begin{array}{c} \text{CH.C=NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{C.NH.COONa} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.C.OH} \end{array}$$

lire :

$$\begin{array}{c} \text{NH.C=NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{C.NH.COONa} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.C.OH} \end{array}$$

p. 234, 1^{re} ligne, au lieu de :

$$\begin{array}{c} \text{NH.C-N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \text{H} \\ \text{OC} \quad \text{C-O} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.C} \quad \text{H} \end{array}$$

lire :

$$\begin{array}{c} \text{NH.C-N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \text{H} \\ \text{OC} \quad \text{C-N} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH.CO} \quad \text{H} \end{array}$$

M. F. J. TABOURY. Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique le 26 Juin 1942 (*Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 205-219).

p. 212. tableau IV, 7^e ligne, au lieu de : 1658 lire : 1608

p. 213, sur la 2^e figure. au lieu de : antipyrine 2 lire : antipyrine 2
hydroquinone 3 hydroquinone 1

P. RUMPF et M^{lle} R. KWASS, Mémoire N° 49, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 347-349.

p. 349, ligne 10, au lieu de : dibenzylaminométhanol,
lire : dibenzylaminoéthanol.
ligne 32, lire : amines secondaire et tertiaire.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

Alquier (R.). Prép. acétals mixtes, 197.

Amiard. Voy. Delépine (M.).

André (M.). Voy. Cornubert (R.).

André (P.). Voy. Delga (J.).

Anziani (P.). Voy. Cornubert (R.).

Aadubert (R.) et Raos (Ch.). Cycle énergétique des photooxydes, 380.

Anméras (M.) et Bichon (G.). Mesure des prop. mécaniques des films de vernis, présentat. d'appareils, 226.

Anméras (M.) et Guinard (A. M.). Polyhalogénures mixtes de K., 226.

Anméras (M.) et Soneid. Alumine activée et facteurs qui modifient ses propr. adsorptives, 225.

Ansterweil (P.). Qq. notions sr échangeurs d'ions, leurs méth. de synth. applicat., 32.

B

Badoche (M.). Act. NH, sr esters tartriques. Tartrimides. Saponificat. des tartramides, 507.

Badré (R.). Réact. résorcinique de l'ac. oxallique, 46.

Badré (R.). Voy. Vieles (P.).

Baget (I.). Voy. Dufraisse (C.).

Barbé (L.). Délect. vapeurs trichloréthylène en faible proport. ds l'air, 506.

Barbé (L.). Voy. Palfray (L.).

Bandart (P.). Sr ac. gras polyéthyléniques de l'huile de foie de *carcharodon carcharias*, 440.

Belval (H.). Notice sr la vie et les travaux de M. le Chanoine Henri Colin, 493.

Bénard (J.). Nouvelle méth. ét. aux rayons X des couches oxydées, 401.

Bénard (J.). Voy. Michel (A.).

Benessoch (C.). Voy. Cristol (P.).

Bérard (M.). Généralisat. basée sr doctrine types de Ch. Gerhardt, d'une notat. usitée surtout ds problèmes stéréoisoméris, 425.

Bernard (G.). Voy. Colonge (J.).

Bertrand (J.). Voy. Lespagnol (A.).

Bézier (D.). Et. électrochimique de précipitat. d'hydroxyde ferrique, 329.

Bichon (G.). Voy. Auméras (M.).

Billnart (A.). Voy. Delaby (R.).

Blanc (P.). Voy. Brustier (V.).

Bonaimé. Voy. Voiret (E. G.).

Bonnet (J.). Voy. Champetier (G.).

Bondet (R.). Voy. Rambaud (R.).

Bonillé (A.). Struct. transformat. ordre-désordre ds all. métalliques, 124. — Catalyse par project. cathodique, 361.

Brasseur (P.). Prép. struct. métaphosphate ferrique anh., 128. — Phosphates obtenus par combinaison directe d'ac. h. phosphorique et oxyde ferrique, 311.

Brun (P.). Prop. alcoolats métalliques, 265.

Brusset (H.). Constituants chimiques des lignites, 109.

Brustier (V.) et Blanc (P.). Sp. Raman de la nicotine, 58.

Bucholz (M.). Voy. Palfray (L.).

Bun-Hoi et Cagniant (P.). Nouvelles synth. ds domaines des carbures polycycliques condensés et subst. cancérogènes, 37. — Dér. phosphorés et calciques de l'huile de chaulmo gra, 135. — Effet Mills-Nixon, créat. doubles liaisons ds syst. alicycliques. Considérat. sr cycles heptagonaux, 139. — Effet Mills, Nixon, créat. doubles liaisons ds combinaisons alicycliques, 251. — Des ac. gras supérieurs α -substitués, 477.

Bun-Hoi, Cagniant (P.) Janicaud (J.) et Finiger (R.). Rech. sr chimie et biochimie du *chaulmoogra*.

Esters de l'ale. dihydrochydno-
chaullque, 137.
Bun-Hol. Voy. Cagniant (P.).
Bun-Hol. Voy. Mentzer (Ch.).
Byé (J.). Et. à 24° du syst. MoO_3 ,
 Na_2O , H_2O , 239.

C

Cabanes (S.). Voy. Canals (E.).
Cagniant (P.) et Bun-Hol. Synth.
amines arylaliphatiques dér. du
 β -méthyl-naphtalène, 349.
Cagniant (P.), Jacqué (L.) et Jani-
eand (J.). Et. carbures cyclo-
penténiques à longue chaîne, 106.
Cagniant (P.), Mentzer (C.) et Bun-
Hol. Rech. sr amines α -disubsti-
tuées. β -1-Naphtyléthylamines et
 α -1-Naphtyl. propylamines α -di-
sub., 145.
Cagniant (P.). Voy. Bun-Hol.
Cagniant (P.). Voy. Mentzer (Ch.).
Calvet (E.). Et. calorimétrique géla-
tinisat. des nitrocelluloses par
esters acétiques, 413.
Canals (E.), Mousseron (M.) et
Cabanes (S.). Moments dipolaires
qq. époxycyclanes, 424.
Canals (E.), Mousseron (M.) et
Peyrot (P.). Sp. Raman de qq.
dér. cyclohexaniques et cyclo-
hexéniques, 48.
Canals (E.) et Peyrot (P.). Bandes
Raman d' H_2O et NH_3 ds qq.
poudres crist., 49.
Carré (P.) et Gasiorowski (J.). Déter-
minat. solubilité des phosphate de
chaux agricoles ds ac. citrique à
2 % (Réactif de Wagner), 322.
Carrière (E.) et Dantheville (A.).
Dosage volumétrique des molyb-
dates de Na, 39 — Dos. molyb-
dates complexes Sr, 258.
Carrière (E.) et Faure (P.). Produit
de solubilité ac. aluminique et
hydrolyse aluminat Na, 426.
Carrière (E.) et Guiter (H.). Remar-
ques sr classificat. périodique des
éléments suggérée par prép. de
sels par voie sèche ou humide, 259.
Carrière (E.), Guiter (H.) et Giaco-
mini (E.). Prép. tungstates alcal-
lins par voie sèche, 587.
Carrière (E.), Guiter (H.), et Marret
(G.). Obtent. de bouillie cuprique
par électrolyse, 39.
Carrière (E.) et Marret (G.). Bouil-
lies anticryptogamiques, alumi-
niques et barytiques.
Carrière (E.) et Raynaud (A.). Et.
• obtent. bouillie cuprique par
électrolyse nitrate de sodium, 230.
— Act. bouillies anticryptoga-

miques cuivrique, cuivreuse et
aluminique, 427.
Carrière (M.). Indice d'iode des
huiles souillées, 415.
Canquil (G.). Mode d'obtent. des
thlones. Prép. de thiobenzophé-
none, 46. — Act. CNH sr 2-
décalone-trans, 433. — Cyclo-
nones d'éthyl mercaptol ou cyclo-
nones disulfure d'éthyle et leurs
produits d'oxydat., 434.
Canquil (G.) et Tsatsas (G.). Essai
de transposit. mol. ds séries
décanhydronaphtalène-trans. Mé-
thylat. β -décalone trans, 47.
Cerf de Mauny (H.). Qq. a-ni-
tro-alcools et polyamino-alcools,
402.
Cérighelli (R.) et Gand (R.). Exis-
tence complexe humo-calcaire ds
sols d'alluvion calcaires et inq.
sr dos. calcaire actif, 415.
Champetier (G.) et Bonnet (J.). Act.
sol. SO_3H_2 à divers concentrat.
sr la cellulose, 585.
Champetier (G.) et Marton (R.). Sp.
absorpt. U. V. composés d'addition
de cellulose et ac. azotique, 102.
Charlot (G.). Vitesse des réact.
d'oxydo-réduct., 339. — Pouvoir
oxydant de l'ion persulfurique et
ion Ag^{++} . Titrimétrie des per-
sulfates, 343.
Chandron (G.). Voy. Michel (M^{me} A.).
Chavaune (G.). — Mode d'utilisat.
possible de l'huile de palme à la
fabricat. d'un carburant lourd, 52.
Chevenard (P.), Wache (X.) et
de la Tullave (R.). Et. corrosion
sèche des métaux au moyen d'une
thermobalance, 400.
Clément (L.) et Rivère (C.). Fixat.
de l'acétone et de l'eau sr les
esters et éthers cellulosiques, 386.
Clerin (J.). Nouvelles mesures sr
vitesse absolue des ions ds sol.
aq., 223.
Coin (L.). Force ionique et conduc-
tibilité des eaux naturelles, 132.
Colonge (J.) et Bernard (G.). Prép.
glycol α -biter. la rc. acétyléniques
vra., 232.
Cordier (P. M.). Et. absorpt. hexènes
par ac. sulfurique, 407.
Cordier (P.) et Peskepia (R.). Act.
résorcine; ac. malique et ac.
maléique et fumarique, sr ac.
citrique et ac. aconitique, 409.
Cornibert (R.), Ausiaui (P.), André
M., de Bemo (M.) et Morille (G.).
Et. stéréochimie cyclanique. P ly-
benzylcyclohexanones; isolement
de quatre orthodibenzylcycl hexa-
nones dont presque sûrement trois
 $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones, 561.
Courtois (J.). Voy. Fleury (P.).

- Cristol (P.) et Benesoch (C.).** Méth. physico-chimique déterminat. de « l'eau liée » du sang, 435.
Cristol (P.), Benesoch (C.) et Merzer (L.). Et. cinétique décomposit. hydrolytique des ac. acétiques monohalogénés, 227. — Infl. acidité sr coefficient de partage eau-éther des ac. acétiques monohalogénés, 228.
Cueilleron (J.). Dos. N total des farines par méth. de Kjeldahl, 299.

D

- Damions (A.).** Nomenclature en chimie minérale, 35.
Dantheville (A.). Voy. Carrière (E.).
De Demo (M.). Voy. Cornubert (R.).
Delaby (R.). Notice nécrologique de C. Poulenc, 1.
Delaby (R.) et Billart (A.). Sr les dér. halogénés du cinéol 1-8, 567.
Delaby (R.) et Harispe (J. V.). Sr sulfamides-amidines. Généralités. Para-sulfamido - benzamidine et composés apparentés, 580.
Delaby (R.) et Hubert (J.). Bromure de β -butyl allyle (Bromo-1-heptène-2), 573. — Sr les nitriles éthyléniques et, en particulier, les α - β et β - γ octène-nitriles, 577.
Delannoy (M.). Voy. Leman (A.).
De la Tullaye (R.). Voy. Chevenard (P.).
Délépine (M.). Act. ammoniacque sr ald. crotonique, 399.
Délépine (M.) et Amiard. Configurat. ac. α époxy-2.6 heptène-3-carboxylique-3, 33.
Délépine (M.), Horeau (A.) et Grandperrin-Harispe (M^{me} M.). Produit neutre oxydat. pinène : Hydroxy-2-pinanone-3 ou hydroxypinocampphone, 507.
Delga (J.), Rouquette (A.) et André (P.). Phosphore total lipoidique de qq. aliments d'origine végétale, 38.
Delwaulle (M. L.) et François (F.). Nouvelle prép. chlorobromométhanes, fluorochlorobromométhanes, 51. — Prép. déterminat. sp. Raman de qq. dér. du méthane, 234. — Et. dér. halogénés du méthane, 508.
Denigès (G.). Nouvelles analogies entre l'ion triazote (N₃) et halogènes, 177.
Derrien (Y.) et Onrgaud (A. G.). Equilibres membrane : sang-humeurs dérivées « in-vitro » et « in vivo », 411.
Dœuvre (J.). Réduct. oxyde de mésityle par le butylate secondaire d'Al., 371.
Dœuvre (J.) et Poizat (J.). Un aminoalcool dérivant de la méthylhepténone naturelle, 438.
Dœuvre (M.). Dispers. de rotat. des hydrocarbures, 224.
Dolique (R.). Solubilité qq. sélénates et sélénites, 50.
Dolique (R.) et Galindo (J.). Oxydat. CO au moyen de catal. mixtes du type « hopcalite », 64.
Dolique (R.) et Genois (J.). Pyrolyse sélénates qq. métaux de la série magnésienne, 230.
Dolique (R.) et Gironx (J.). Sort du Se après intoxicat. par sélénite et séléniate de Na, 60.
Dolique (R.), Gironx (J.) et Roca (S.). Microdosage de Se, 49.
Dolique (R.) et Mazabet (L.). Et. qq. zéolithes naturelles et synth. Déterminat. préliminaires : essais physiques et anal. chimiques, 72.
Dolique (R.), Peyrot (P.) et Riety (G.). Déterminat. tempér. transformat. allotropique Se par mesure de polarisat. de la lumière diffusée, 231.
Dolique (R.) et Roca (S.). Et. microdos. Se en toxicologie. Exper. préliminaires sr sols Se, 274.
Dubouloz (P.) et Hedde (M. F.). Présence subst. antioxygènes ds tissus animaux, 410.
Dubrisay (R.). Mécanisme de la format. des résines phénoliques, 36.
Ducasse (J.). Voy. Vavon (G.).
Ducrot (L.). Dos. volumétrique Cr et Va, 334.
Dufraisse (Ch.) et Mathieu (J.). Ac. mésodihydroanthracène dicarboxyliques stéréoisomériques, 504.
Dufraisse (Ch.), Pinazzi (C.) et Baget (J.). Format. photochimique du soufre insoluble, 34.
Durand (J.). Voy. Roche (J.).
Durodié (J.) et Roelens (E.). Et. alc. isopropylique et mélanges ternaire alc. éthylique. Alc. i.o-propylique. Eau en vue de la séparat. éventuelle par distillat. fractionnée de cet alc. secondaire ds huiles essentielles d'alc. de vin, 169.
Duval (Ch.) et Lecomte (J.). Sp. absorpt. I. R. modes de vibrat. de sels métalliques (ac. alc. et ac. aminés), 180.
Duval (C.). Voy. Duval (M^{me} R.).
Duval (M^{me} R.), Duval (C.) et Lecomte (J.). Et. structure, modes vibrat. de carbonates, thiocarbonates métalliques par sp. d'absorpt. I. R., 517.

Duveau (M.). Sp. d'absorpt. I. R. et modes de vibrat. de qq. chlorures métalliques, 374.

E

Etienne (A.). Union labile C et O. Oxydes organiques dissociables. Diphényl-9.10 azo 1-anthracène et son photooxyde dissociable, 131.

F

Faivre (R.). Struct. composit. chimique oxydes « actifs » Cd et Zn, 128.

Faure (P.). Voy. Carrière (E.).

Fleuret (A.). Appareil pr distillat. fractionnée ss vide cathodique, 565.

Flenry (P.) et Courtois (J.). Act. ac. periodique sr saccharose. Rech. préliminaires et isolement de l'ac. obtenu à partir de l'ald. résultant de l'oxydat. periodique, 245.

Foëx (M.). Et. conductibilité électrique de thorine et cérine et mélanges thorine-cérine en différents milieux, 222. — Et. conductibilité thorine, cérine et mélanges thorine-cérine en différents milieux, 311.

Foëx (M.). Voy. Trombe (F.).

François (F.). Voy. Delwaule (M. L.).

Fromageot (Cl.) et Grand (R.). Product. fermentaire alanine à partir cystéine, 436.

Fromageot (Cl.) et Tchen Pan Eium. Groupements actifs cystéinase de « *Bacillus subtilis* », 436.

G

Galindo (J.). Voy. Dolique (R.).

Gand (E.). Nouvelle méth. purificat. iodure d'éthyle et iodure d'alcoyle 414. — Usage Ca métallique pr conservat. iodure d'éthyle, 467. — Nouvelle méth. purificat. iodure d'éthyle et iodure d'alcoyle, 465.

Gand (E.). Voy. Cérighelli (R.).

Garry (M.). Voy. Palfray (L.).

Gasirowski (J.). Voy. Carré (P.).

Gasquet (G.). Voy. Vieles (P.).

Gauthier (B.). Voy. Palfray (L.).

Gautier (J. A.). Act. hypiodite sr qq. bases pyridinium et bispyridinium substituées ou non ds le noyau, 160.

Gautier (J. A.) et Le Roi (E.). Bis-

bétaïnes des bis-pyridiniums carboxylées; stabilité singulière d'une des deux liaisons bétainiques, 508.

Gay (L.) et Lantié (R.). Constitut. électronique des atomes, 48.

Genois (J.). Voy. Dolique (R.).

Giacomini (R.). Voy. Carrière (E.).

Gilly (P.). Voy. Sabetay (S.).

Giroux (J.). Voy. Dolique (R.).

Goutarel (R.). Voy. Janot (M.M.).

Grand (R.). Voy. Fromageot (Cl.).

Grandperrin-Harispé (M^{me} M.). Voy. Délépine (M.).

Grangaud (R.). Anal. élémentaire quantit. Microdos. volum. Cl, Br ds composés organ., 236.

Granger (R.). Voy. Mousseron (M.).

Grumez (M^{me} P.). Voy. Ramart-Lucas (M^{me} P.).

Guinard (A. M.). Voy. Auméras (M.).

Guiter (H.). Prép. molybdates K par voie humide en milieu de pH variable, 261. — Prép. molybdates Pb par voie humide en milieu pH variable, 431. — Inconvénients emploi S dit mouillable ou colloidal, 433.

Guiter (H.). Voy. Carrière (E.).

H

Harispé (J. V.). Voy. Delaby (R.).

Horeau (A.). Voy. Délépine (M.).

Hubert (J.). Voy. Delaby (R.).

I

Igolen (G.). Composit. essence de Lavandin, 221. — Nouveaux constituants de l'essence de lavandin, 398. — Nouveaux constituants essence de lavandin, 506.

Igolen (G.). Voy. Sabetay (S.).

J

Jacqué (L.). Voy. Gagniant (P.).

Janicaud (J.). Voy. Buu-Hol.

Janicaud (J.). Voy. Gagniant (P.).

Janot (H. M.) et Goutarel (R.). Acétylat. de corynanthine, 383.

Janlmes (P.) et Slizewicz (L.). Règles œnologiques et méthode officielle de dosage des acidités totale et fixe des vins, 59.

Janlmes et Texier. Constantes de volatilité qq. subst. intéressant l'œnologie, 435.

Jean (M.). Dosage Cu ds aciers par la salicylald oxime, 201.

Justin-Maeller (E.). Ac. urique et urates, 233. — β -Naphthol-sulfuricinique, 233. — Hydroxyde Na comme transmetteur d'O., 510.

K

Kwass (R.). Voy. Rumpf (P.).

L

Lagarote (L.). Solubilité CO, ds sol. contenant sulfate de lithium, 416.

Lantié (E.). Température critique et constitut. mol. Formules de densités le long de la courbe de vaporisat. 44.

Lantié (R.). Voy. Gay (L.).

Lecomte (J.). Voy. Duval (Ch.).

Lecomte (J.). Voy. Duval (M^{me} R.).

Lecomte (J.). Voy. Tuot (M.).

Lecocq (H.). Et. constitut. mol. cystine. Preuve de la struct. pyridocolique de cet alcaloïde, 153.

Leman (A.). Dos. glucose par acétyl. pyridinique, 235.

Leman (A.) et Delannoy (M.). Oxydat. du β -naphthol sans rupture des noyaux, 509.

Lemarchands (M.) et Schwartz (L.). Act. S sr Cu O, 232.

Le Roi (E.). Voy. Gautier (L. A.).

Lespagnol (A.) et Bertrand (J.). Prép. dibromoxanthidrol., 50.

Lespagnol (A.), Merville (R.) et Werquin (M.). Méth. microdos. As 235. — Microdos. As., 378.

Le Tellier (S.). Voy. Tiffeneau (M.).

M

Macabet (L.). Voy. Dolique (R.).

Margaillan (L.). Graines, huiles de Tournesol de Provence, 414.

Marquis (R.). Notice nécrologique de P. Freundler, 6.

Marret (G.). Voy. Carrière (E.).

Marret (G.). Voy. Mousseron (M.).

Marschalk (Ch.). Note concernant mémoire de E. Clar sr « L'heptacène un hydrocarbure ultra-vert », 511.

Marton (R.). Voy. Champetier (G.).

Martynoff (M.). Voy. Ramart-Lucas (M^{me} P.).

Mathieu (J.). Voy. Dufraisse (Ch.).

Mentzer (Ch.), Bnu-Hoi et Cagniant (P.). Amines grasses supérieures,

α -disubstituées et leurs dér., 141.
Mentzer (Ch.) et Meunier (P.). Synth. nouveaux dér. chromane substitué en 3., 126 — Synth. nouveaux dér. chromane substitué en 3, 356.

Mentzer (Ch.) et Urbain (M^{me} G.). Nouvelles synth. de substances à très haute activité œstrogène, 37. — Nouvelle méth. synth. de subst. à très haute activité œstrogène, 353.

Mentzer (Ch.). Voy. Urbain (M^{me} G.).

Mentzer (Ch.). Voy. Cagniant (P.).

Merville (R.). Voy. Lespagnol (A.).

Merzer (L.). Voy. Cristol (P.).

Meunier (P.). Voy. Mentzer (Ch.).

Meunier (P.). Voy. Raoul (Y.).

Michel (A.) et Bénard (J.). Formule, struct. prop. Cr₂O₃, ferromagnétique, 126. — Prép. prop. formule d'oxyde ferromagnétique de Cr, 315.

Michel (M^{me} A.), Bénard (J.) et Chaudron (G.). Mécanisme réact. oxydat. superficielle du fer, 400.

Michel (R.). Voy. Roche (J.).

Montagne (M.) et Roch (M.). Condensat. esters α -bromés par Mg. Condensat. esters α -homobutyriques en présence d'esters butyriques, 193.

Morel et Perrot. Prép. synth. de l'alioxane, 439.

Morelle (G.). Voy. Cornubert (R.).

Morette (A.). Tellure de tungstène Te₂W, 503.

Mottez (P.). Voy. Vavon (G.).

Monrgne (M.) et Roger (M.). Format. ac. oxaliques à partir d'ac. aminés, 417.

Mousseron (M.). Sr qq. carbures acétyléniques, 41. — Sr qq. réact. d'énolisat. en série alicyclique, 419. — Qq. stéréoisomères cyclohexaniques (ac., oxyac., ac. sulfoniques, nitriles), 422.

Mousseron (M.) et Granger (R.). Epithio-1.2-cyclohexane, 41. — Sr qq. dér. octahydrindène, 42. — Mobilité Br ds méthyl-4-dibromo-1.2-cyclohexane, 43.

Mousseron (M.), Granger (R.) et Winternitz (F.). Déshalogénat. maloniques composés dibromés 1.2 à noyau cyclohexanique, 430.

Mousseron (M.) et Marret (G.). Qq. composés de la série alicyclique contenant S, 420.

Mousseron (M.) et Winternitz (F.). Méthyl-5-cyano-1-cyclohexène et cétones alicycliques actives, 421. — Act. chlorure d'acétyle sr méthyl-1-cyclohexène-3, 423.

Mousseron (M.). Voy. Canals (E.).

Monte (M.). Voy. Roche (J.).

N

- Naves (Y. R.). Réclamat. priorité, 506.
 Nguyen. *Voy. Roche* (J.).
 Normant (A.). *Voy. Paul* (R.).

O

- Oargaud (A. G.). *Voy. Derrien* (V.).

P

- Pairault (F.). *Voy. Palfray* (L.).
 Pajean (R.). Condensat. cyclohexanol avec dér. benzéniques haogénés en présence SO_2H_2 , 198.
 Palfray (L.) et Bucholz (M.). Méthylisobutylcarbinol (*méthyl-4-pentanol-2*), 403.
 Palfray (L.) et Gauthier (R.). Hydrogénat. sélective d'ald. cinnamique par nickel Raney, 403.
 Palfray (L.), Sabetay (D.) et Barbé (L.). Essai de torréfaction des tabacs, 399.
 Palfray (L.), Sabetay (S.) et Garry (M.). Identificat. alc. tertiaires, 131.
 Palfray (L.), Sabetay (S.) et Gauthier (R.). Hydrogénat. sélective de l'eugénol et isoeugénol, 403.
 Palfray (L.), Sabetay (S.) et Pairault (F.). Nouveau procédé dos. alcaloïdes volatils (nicotine, conitine, spartéine, etc...), 399.
 Paris (R.) et Robert (J.). Dosage mélanges d'ac. ortho. pyro et métaphosphoriques, 224.
 Paul (R.). Synth. diéniques ds série furannique. Condensat. anh. maléique avec le furylthylène et furylthane, 163.
 Paul (R.) et Normant (H.). Rech. sr alcools α -éthyléniques. Prép. pentène-4-ol-1, 484.
 Perrot. *Voy. Morel*.
 Peskepia (R.). *Voy. Cordier* (P.).
 Petit (G.). Stabilités variables des groupements organiques lors de la coupure thermique, 224.
 Peyrot (P.). La lumière diffusée par les suspensions de SO_2Ba ; les formes différentes du SO_2Ba suivant le mode d'obtent., 40.
 Peyrot (P.). *Voy. Canals* (E.).
 Peyrot (P.). *Voy. Dolique* (R.).
 Pierron (P.). Evolut. spontanée des hypochlorites en sol. en fonct. de la nature de la base et de la réactivité du milieu, 225. —

- Précipitat. SO_2Ba en présence ion phosphorique, 439. — Evolut. spontanée sol. hypochlorites en fonct. de la nature de la base et de la réactivité du milieu, 445.
 Piganiol (P.). Structure mol. et prop. lubrifiantes, 33. — Synth. mol. à propr. lubrifiantes, 301.
 Pinazzi (C.). *Voy. Dufraisse* (C.).
 Poisat (J.). *Voy. Dœuvre* (J.).

R

- Racs (Ch.). *Voy. Audubert* (R.).
 Ramart-Lucas (M^{me} P.). Relat. entre structure, réactivité chimique et absorpt. des corps organiques, 13.
 — Structure et absorpt. dér. acylés des colorants azoïques, 36.
 — Existence de trois formes desmotropes des benzaurines. Et. sp. absorpt. Et. spect. formes desmotropes des phénolphthaléines, 125. — Existence trois formes desmotropes des phénolsulfonephthaléines. Et. sp. absorpt., 127.
 — Struct. colorants hydroxylés du triphénylméthane. Infl. substitut. et milieu sr équilibre de leurs formes colorées, 130. — Struct. des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs sp. d'absorpt. Et. sp. de formes desmotropes de phénolphthaléine, 279. — Struct. colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs sp. d'absorpt. Infl. substituants et nature du milieu sr équilibre de leurs formes desmotropes colorées, 290. — Struct. absorpt. dér. triphénylméthane colorés en lumière visible, 403.
 Ramart-Lucas (M^{me} P.), Grumes (M^{me}) et Martyaoff (M.). Tautomérisation hydroxyazoïques. Struct. absorpt. produits d'acétylat. des para hydroxyazoïques de série benzénique, 127. — Struct. absorpt. et transposit. intramol. des dér. acylés des ortho-hydroxynaphtalène-azo-benzènes, 223. — Struct. absorpt. comportement chimique de dér. acétylés des ortho hydroxyazobenzènes, 223.
 Rambaud (R.) et Roudet (R.). Sr la prétendue « épicyanhydrine », 407.
 Raoul (Y.) et Meunier (P.). Appareil permettant distillat. dite moléculaire au laboratoire, 405.
 Raymond-Hamet (M.). Et. formosanine, 129.
 Raynaud (A.). *Voy. Carrière* (E.).
 Remy-Genneté (P.). Déterminat.

température de réact. entre CO, et Mg., 48.

Riety (G.). Voy. Dolique (R.).

Rivière (Ch.). Voy. Vavon (G.).

Rivière (C.). Voy. Clément (L.).

Robert (J.). Voy. Paris (R.).

Roca (S.). Voy. Dolique (R.).

Roch (M.). Voy. Montagne (M.).

Roche (J.). Michel (R.) et Monte (M.). Dos. phénylalanine ds protéines, 417.

Roche (J.), Nguyen, van Thoai et Do and (J.). Phosphomonoestérases et pyrophosphatases alcalines, 418.

Rocher (H.). Micromanomètre basé sr principe du ludion, 486.

Roelens (K.). Voy. Durodié (J.).

Roger (M.). Voy. Mourgue (M.).

Rohmer (P.). Hydrates du sulfate de glucinium, mis en évidence par syst. H₂O, SO₂, Gl et H₂O, SO₂, SO₂Gl, 468. — Hydrates du sulfate de glucinium mise en évidence par ét. des syts. H₂O-SO₂Gl et H₂O, SO₂, SO₂Gl, 503.

Rouquette (A.). Voy. Delga (J.).

Rompf (P.) et Kwass (R.). Prép. monoalcoyl et dialcoylamino-éthanol. Et. nouveau type de savons inversés, 347.

S

Sabetay (S.) et Gilly (P.). Présence lédol ds cistacée (*cistus ladaniferus*), 398.

Sabetay (S.) et Igolen (G.). Sr qq. constituants de l'essence concrète de genêt. (*Spartium junceum* L.), 35.

Sabetay (S.) et Traband (L.). Présence de citral ds l'essence de bergamote, 35. — Présence d'eugénol ds essences de géranium et ciste labdanum, 35. — Produits d'extract. du poivre de Kissi, 36. — Qq. constituants essence de ciste labdanum (*cistus ladaniferus*), 398.

Sabetay (S.). Voy. Palfray (L.).

Sanfoorche (A. A.). Polysulfures Ca, 472.

Schwartz (L.). Voy. Lemarchand (M.).

Sicé (J.). Voy. Vignoli (L.).

Sliaewicz (L.). Voy. Jaulmes (P.).

Soneid. Voy. Auméras (M.).

T

Taboory (F. I.). Effet Raman et état crist., 205.

Tohakirian (A.). Ac. mannito-germanique, zirconique et ferrique, 98.

Tohen Pan Kina. Voy. Fromageot (Cl.).

Tohonbar (B.). Voy. Tiffeneau (M.).

Texier. Voy. Jaulmes.

Tian (A.). Partage oxyde d'éthyl entre SO₂H₂ et tétrachloréthylène, 411.

Tiffeneau. Conférence sr les modifications de cycle (extension et raccourcissement) résultant de réact. transpositrices en série cyclanique, 37.

Tiffeneau (M.), Tohonbar (B.) et Le Tellier (S.). Nouveaux cas de transposit. semipinacologique ds act. organomagnésiens sr les chlorodésoxybenzoïnes, 130.

Traband (L.). Voy. Sabetay (S.).

Trombe (F.). Séparat. Terres Rares par gaz ammoniac dilué, 127.

Trombe (F.) et Foëx (M.). Réact. chimiques en phases hétérogènes. Une notion nouvelle « Le volume équivalent », 221.

Tsatsas (G.). Voy. Cauquil (G.).

Tnot (M.) et Lecomte (J.). Déterm. struct. carbures éthyéniques par sp. absorpt. I. R., 311. — Applcat. sp. absorpt. I. R. à la détermination struct. carbures éthyéniques, 524. — Considérat. empiriques et théoriques sr sp. I. R. alcools saturés aliphatiques sec. ou tertiaires, 542.

U

Urbain (M^{lle} G.) et Mentzer (C.). Nouvelle méth. générale synth. des hydroxy-4 coumarines substituées en 3, 404.

Urbain (M^{lle} G.). Voy. Mentzer (C.).

V

Van Thoai. Voy. Roche (J.).

Vavon (G.) et Ducasse (J.). Saponificat. esters maloniques substitués, 325.

Vavon (G.) et Mottes (P.). Synth. subst. aromat. par condensat. halogénures gras avec magnésiens aromat. en présence Fe Cl₂, 504.

Vavon (G.) et Rivière (Ch.). Sr ac. camphane-carboniques, 221. — Ac. camphane carboniques, 460.

Viallard (R.). Sr la peroxydat. de l'oxyde d'éthyle, 512.

Vieles (P.) et Badré (R.). Combinaisons de ac. oxalique et glyoxylique avec résorcinol, 45.

Vieles (F.) et Gasquet (G.). Monoamides (d + l) méthyldiglycoliques, 231.

Vignoli (L.) et Sicé (J.). Dos. S organ. par voie humide, 418.

Vilées (P.). Dér. monoamidés des homologues de l'ac. diglycolique, 45.

Voiret (E. G.) et Bonaimé. Perfectionnement emploi chlorure Pd

comme réactif de CO. Méth. rapide très sensible détect. de ce gaz, 437.

W

Waché (X.). Voy. Chevenard (P.).

Werquin (M¹¹⁰). Voy. Lespagnol (A.).

Wiemann (J.). Réduct. mélange d'une cétone et d'un ester par Na en présence d'eau, 509.

Winternitz (F.). Voy. Mousseron (M.).

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

- Absorption.** Relat. entre struct. réactivité chimique et l'absorpt. des corps organiques, 13. Fonction éthylénique, 15. — Et. structure ds série aliphatique, 15. — Fonction alcool., 18. — Fonction amine, amide, acide, 19. — Série benzénique, 23.
- Acétals.** Prép. acétals mixtes, 197.
- Acétique (Ac.).** Et. cinétique décomposit. hydrolytique ac. acétiques monohalogénés, 227.
- Infl. acidité sr coefficient de partage eau/éther des ac. acétiques monohalogénés, 228.
- (Esters). Et. calorimétrique gélatisat. des nitrocelluloses, 413.
- Acétone.** Fixat. sr éthers cellulose, 386.
- Acétonitrite (Phényl-) (2-4-Diméthyl-5-tertiobutyl-).** Prép., propr., 152.
- Acétophénones.** Synth. acétophénones trisubstituées, 143.
- (Diméthyl-1-méthyl-[2-naphtométhyl-]). Prép., propr., 352.
- (Méthyléthyl-1-méthyl-[2-naphlométhyl-]). Prép., propr., 353.
- (Méthyléthyl- β -naphtométhyl-). Prép., propr., 352.
- Acétyl- (Chlorure).** Act. sr méthyl-1 cyclohexène-3, 423.
- Acétyléniques (Carbures).** Et., 41.
- Acides-alcools.** Sp. absorpt. I. R. et modes de vibrat., 180.
- Acides aminés.** Sp. absorpt. I. R. et modes de vibrat., 180.
- Acides gras.** Ac. gras polyéthyléniques huile de foie de *carcharodon carcharias*, 440, 443.
- Ac. gras supérieurs α substitués, 477.
- Aciers.** Dos. Cu par la salicylaldoximé, 201.
- Aconitique (Ac.).** Act. résorcine, 409.
- Alanine.** Product. fermentaire à partir cystéine, 436.
- Alcaloïdes.** Et. constitut. cystine, 153.
- Alcaloïdes volatils.** Nouveau procédé de dos. ds la plante, 399.
- Alcool.** Déterminat. indice d'oxydat., 170.
- Sp. I. R. aie. sec. saturés aliphatiques, Sp. I. R. alc. tert. saturés aliphatiques, 542.
- Et. sp. I. R. vibrat. des mol., 547.
- (Amino-). Dér. de méthylhépténone naturelle, 438.
- (Amino-nitro-). Et., 402.
- (Polyamino-). Et., 402.
- Alcools tertiaires.** Identificat. certains alc. tertiaires, 131.
- Alcoolats métalliques.** Format. propr., 265.
- Alcoyle (Bromures).** Prép. bromures alcoyles supérieurs, 143.
- (Iodures). Nouvelle méth. purificat., 414. — Nouvelle méth. purificat., 465.
- Aliments.** P total et P lipodique de qq. aliments d'origine végétale, 38.
- Alliages métalliques.** Surstructures et transform. ordre-désordre ds ail. metall., 124.
- Alloxane.** Prép. synth., 439.
- Allyle (β -Butyl-)(Bromure).** Et. prép. struct., 573.
- (β -Butyl-)(Bromure). Transform. en octène-3-olique, 574.
- Alumine.** Alumine activée, facteurs qui modifient ses propr. adsorptives, 225.
- Aluminique (Ac.).** Produit de solubilité, 426.
- Aluminium.** Bouillie anticryptogamique aluminique, 39.
- (Butylate). Réduct. de l'oxyde de mésityle, 371.
- (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 375.
- Amides.** Réact. d'Hoffman, 144.
- Amidon.** Constitut., 410.
- Amines.** Amines grasses supérieures, α -disubstituées et dér., 141.
- Rech. amines α -disubstituées, 145.

Amines arylaliphatiques. Synth. amines arylaliphatiques dér. β -méthyl-naphtalène, 349.

Ammoniao. Séparat. terres rares par le gaz ammoniac dilué, 127. — Cat. l. par project. cathodique. Synth. de l'ammoniac, 364. — Act. sr esters tartriques, 507.

Ammoniaque. Act. sr ald. crotonique, 399.

Analyse. Microdos. vol. Cl Br ds composés organ., 236.

Anthracène (*Diphényl-9.10-az-1-*). Et. et photooxyde dissociable, 131.

Anthracénedicarboxylique (*Mésodihydro-*) (Ac.). Et. ac. stéréoisomériques, 504.

Antioxygènes. Présence subst. antioxygènes ds tissus animaux, 410.

Appareils. Prop. mécaniques films de vernis, 226. — Pr. project. cathodique, 361. — Appareil permettant distillat. mol. au laboratoire, 405. — Micromanomètre basé sr principe du ludion, 486. — Pr distillat. fractionnée ss vide cathodique, 565.

Argent (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 376.

— (Ion). Pouvoir oxydant de l'ion Ag^{++} , 343.

Arsenic. Microdos., 235, 378.

Atomes. Constitut. électronique, 48.

Azoïques (*Hydroxy-*). Tautoméris. Struct. produits d'acétylat. des para hydroxyazoïques de la série benzénique, 127.

Azote. Nouvelles analogies entre ion N_2 et halogènes, 177. — Dos. N. total des farines par méth. Kjeldahl, 299.

Azotique (Ac.). Sp. absorpt. U. V. composés d'addit. de cellulose + NO, H, 102.

B

Baryum. Bouillies anticryptogamiques barytiques, 39.

Baryum (Sulfate). Lumière diffusée par su pensions de sulfate de baryum; formes différentes du sulfate de baryum suivant le mode d'obtention, 40. — Précipitat. en présence de l'ion phosphorique, 439.

Bases pyridinium. Act. hypiodite sr bases pyridinium et bis — substituées ou non ds le noyau, 160. — I absorbé, 163. — Bis-bétaïnes des bases bis-pyridiniums β -carboxylées; stabilité singulière d'une des deux liaisons bétalniques, 508

Bergamote (Essence). Présence de citral., 35.

Benzamidine (*Para-sulfamido-*). Et. composés apparentés, 580.

— Prép., propr., 584.

Benzantrine. Exis ence de trois formes desmotropes. Sp. d'absorpt., 125.

Benzène (*Bromo-*) Condensat. avec cyclohexanal, 199.

— (*4-Bromo-*) (*1-3-Diméthyl-*). Prép., propr., 152.

— (*1-3-Diméthyl-4-tertiobutyl-*). Et. dér., 151.

— (*1.3-Diméthyl-4-tertiobutyl-*). Prép., propr., 152.

— (*1.3-Diméthyl-4-tertiobutyl-6-chlorométhyl-*). Prép., propr., 152.

— (*Iodo-*). Condensat. avec cyclohexanal, 199.

Benzène (*Azo-*) (*Hydroxy-*). Struct. absorpt. et comportement chimique des dér. acétylés des ortho-hydroxyazobenzènes, 223.

Benzène-sulfonyl (*p Cyano-*) (chlorure). Prép., 582.

Benzoïnes (*Chlorodésoxy-*). Nouveaux cas de transpos. semipinacologique ds act. organomagnésiens sr chlorodésoxybenzoïnes, 130.

Benzoïque (*p. Sulfamido-*) (Ac.). Et. prép., 582.

— (*2.4-Diméthyl-5-tertiobutyl-*). (Ac.) Prép., propr., 153.

Benzoïque (*Per*) (Ac.). Oxydat. de liaisons éthyléniques, 572.

Benzoïque (*p. Sulfamido-*) (Nitriles). Prép., propr., 582.

Benzophénone (*Thio-*). Prép., 46.

Benzoyl (*2.4-Diméthyl-5-tertiobutyl-*) (cyanure) (*p-Diméthylaminoanile*). Prép., propr., 152.

Benzyl-malonate d'éthyle. Saponificat., 327.

— (*2.4-Diméthyl-5-tertiobutyl-*). Prép., propr., 153.

Benzyl (*Di*)-malonate d'éthyle. Saponificat., 328.

Bicarbonates métalliques. Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.

Bouillie aluminique. Act., 427.

Bouillies anticryptogamiques. Bouillies aluminiques et barytiques, 39.

— Act. bouillies cuivrique, cuivreuse et aluminique, 427.

Bouillie cuivreuse. Act., 427. — Obtent. par électrolyse, 428.

Bouillie cuprique. Obtent. par électrolyse, 39. — Et. obtent. bouillie cuprique par électrolyse du nitrate de sodium, 230. Act. 427.

Bronze. — Microdos. ds composés organ., 236.

Buylearbinol (*Vinyl-*) (Oxyde). Et. constantes, 573.

Butyrique (α - (*p* - Méthoxyphényl-) (Ac.). Prép., propr., 355.

— (*p*-Méthoxyphényl) γ (*m*-méthoxyphényl) (Ac.). Prép., propr., 355.

— (α -(*p* - Méthoxyphényl-) (Amide). Prép., propr., 355.

— (α -(*p* Méthoxyphényl-) (*m*-méthoxyphényl) (Nitrile). Prép., propr. 355.

— (α - (*p*-Méthoxyphényl-) (Nitrile). Prép., propr., 355.

Butyriques α -(Bromo-) (Esters). Condensat. par Mg en présence d'esters butyriques, 193.

C

Cadmium (Chlorate). Sp. absorpt., I. R., 376.

— (Oxyde). Struct. composit. oxyde « actif », 128.

Calcium. Et. zéolithes. Echange $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ par méth. « à volume constant », 80. — Usage pr conservat. iodure d'éthyle pur, 467.

Calcium (Bicarbonates). Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.

— (Carbonates). Struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.

— (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 375.

— (Polysulfures). Et. prép., propr. 472. — Act. O₂ et CO₂, 476.

— (Phosphates). Déterminat. solubilité phosphates de chaux agricoles ds l'ac. citrique à 2 %, 322.

— (Thiocarbonates). Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.

Camphane-carboniques (Ac.). Et., 221. — Et. constitut., 460. — Prép. propr. ac. gauche, ester éthylique, chlorure d'ac., amide, structure, 462. — Ac. droit, séparat. deux isomères constituant l'ac., 464.

Carbonates métalliques. Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.

Carbone. Union labile C à O₂. Oxydes organiques dissociables, 131.

Carbone (Oxyde). Oxydat. CO par catalyseurs mixtes du type « hopcalite », 64. — Emploi chlorure de palladium comme réactif. Méth. rapide et très sensible de détect., 437.

Carbonique (Gaz). Déterminat. tempér. réact. entre CO₂ et Mg, 48. — Solubilité ds sol. contenant SO₂Li, 416.

Carburant. Mode d'utilisat. huile de palme à la fabricat. d'un carburant lourd, 52.

Catalyse. Catalyse par project. cathodique, 361.

Catalyseurs. Oxydat. CO par catal. mixtes du type « hopcalite », 64.

Cellulose. Sp. absorpt. U. V. composés d'addit. de cellulose + NO₂H, 102. — Fixat. acétone et eau sr ethers cellulosiques, 386.

— Act. sol. SO₂H, à diverses concentrat., 585.

Cellulose (Acéto-). Fixat. acétone et eau, 390.

Cellulose (Benzyl-). Fixat. acétone et eau, 394.

Cellulose (Ethyl-). Fixat. acétone et eau, 393.

Cellulose (Triacétate). Fixat. acétone et eau, 392.

Cellulosiques (Ethers). Fixat. acétone et eau, 386.

Cérine. Conductibilité électrique céline et mélanges thiorine-cérine en différents milieux, 311.

Cétone. Réduct. mélange d'une cétone et d'un ester par Na en présence d'eau, 509.

Cétylacétique (Di-) (Ac.). Prép., propr., 481.

Cétymalonate d'éthyle. Prép., propr., 481.

Cétymalonate d'éthyle (Di-). Prép., propr., 481.

Chaulique (*Dihydrohydno*-) (Aic.). Nouveaux esters, 137.

Chaulmoogra. Dér. phosphorés et calciques de l'huile, 135. — Nouveaux esters de l'alc. dihydrohydno-chaulique, 137.

Chanlyle (*Dihydrohydno*-) (*Furfuryl-acrylate*-). Prép., propr., 138.

— (*Dihydrohydno*-) (α -Méthylelnamate). Prép., propr., 139.

— (*Dihydrohydno*-) (α -Méthylfurfuryl-acrylate-). Prép., propr., 138.

— (*Dihydrohydno*-) (*Phényl-propiole*-). Prép., propr., 138.

Chlorates métalliques. Sp. absorpt. I. R. et modes de vibrat. de qq. chlorates métalliques, 374.

Chlore. Microdos. ds composés organ., 236.

Chromane. Synth. nouveaux dér. chromane substitués en 3, 126.

— Synth. nouveaux dér. substitués en 3, 356.

Chromane (*Oxo-2-n propyl 3-oxy-4-*) Prép., propr., dér., 360.

— (*Oxy-2-éthyl-3-oxy-4-*). Prép., propr., dér., 360.

— (*Oxy-2-méthyl-3-oxy-4-*). Prép., propr., dér., 360.

Chrome. Dos. volumétrique, 334.

Chrome (Oxyde). Prép. propr. formule de l'oxyde ferromagnétique, 315. — Prép. oxyde magnétique, 315. — Et. physico-chimique de

- l'oxyde ferromagnétique, 317. — Formule et struct. crist., 320. — Prop. magnétiques, 321. — Formule, struct. et propr. Cr_2O_3 ferromagnétique, 126.
- Chromones.** Méth. générale de synth. chromones substituées en 3, 405.
- Cinéal.** Chlorat. à la lumière artificielle et solaire, 567. — Bromurat., 571.
- Cinéal (Monochloro-).** Et. constitut., 568.
- Cinéal-1.8.** Et. dér. halogénés, 567.
- Cinéolique (Aic.).** Obtent. à partir de monochlorocinéols secondaires, 570.
- Cinétique chimique.** Et. cinétique de décomposit. hydrolytique des ac. acétiques monohalogénés, 227. — Vitesse des réact. d'oxydo-réduction, 339.
- Cinnamique (Aid.).** Hydrogénat. par Ni Raney, 403.
- Ciste labdanum (Essence).** Présence d'eugénol, 35. — Constituants, 398.
- Citral.** Présence ds essence de bergamote, 35.
- Citrique (Ac.).** Déterminat. solubilité phosphates des chaux agricoles ds l'ac. citrique à 2 %, 322. — Act. résorcinc, 409.
- Classification périodique.** Remarques sr classificat. périodique des éléments suggérées par prép. de sels par voie sèche ou humide, 259.
- Cobalt (Chlorate).** Sp. absorpt. I. R., 375.
- Colorants.** Struct. colorants hydroxylés du triphénylméthane. Infl. substitut. du milieu sr équilibre de leurs formes colorées, 130. — Struct. colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs sp. d'absorpt., 279.
- Colorants azoïques.** Struct. absorpt. dér. acylés, 37.
- Conductibilité électrique.** De thorine et cérine et mélanges thorine-cérine en différents milieux, 311.
- Constitution moléculaire.** Et. température critique, 44.
- Corrosion.** Et. corrosion sèche ds métaux au moyen d'une thermobalance, 400.
- Corynanthine.** Acétylat., 383.
- Corynanthine (Monoacétyl-).** Prép., propr., 384.
- Coumarines (Hydroxy-4-).** Nouvelle méth. synth. des hydroxy-4-coumarines substituées en 3, 404.
- Crotonique (Aid.).** Act. de l'ammoniaque, 399.
- Crotoniques (Nitriles).** Prép., 577.
- Cuivre.** Obtent. bouillie cuprique, 39. — Dos. Cu ds aciers par la salicylaldoxime, 201. — Et. obtent. bouillie cuprique par électrolyse nitrate de sodium, 230.
- Cuivre (Chlorate).** Sp. absorpt. I. R., 375.
- (Oxyde). Act. de S., 232.
- Cyanhydrine (Epi-).** Sr la prétendue épicyanhydrine, 407.
- Cyanhydrique (Ac.).** Act. sr 2-décalone-trans, 433.
- Cyclanes (Epoxy-).** Moments dipolaires, 424.
- Cyclane (Thio-hydroxy-).** Prép., propr., 420.
- Cyclanones (Halogéno-2-).** Cas particuliers de déshalogénat., 428.
- Cyclanones disulfure d'éthyle.** Et. produits d'oxydat., 434.
- Cyclanyl - disulfures (Bis-).** Prép., propr., 421.
- Cyclohexane (Epithio-1.2-).** Et., 41.
- (Cyclohexyl-thio-amino-2-). Prép., propr., 421.
- (Méthyl-3-cyano-). Prép., propr., 423.
- (Méthyl-4-dibromo-1.2-). Mobilité Br., 43.
- Cyclohexaniques (Dér.).** Sp. Raman, 48.
- (Esters glycidiques). Format., propr., 429.
- (Stéréoisomères). Et. ac. oxyac., ac. sulfoniques, nitriles, 422.
- Cyclohexanedicarbonique-1.6 (Ethyl-6-époxy-2.5-)** (Anh.). Prép., propr., 168.
- Cyclohexanol.** Condensat. avec dér. benzéniques halogènes en présence SO_3H_2 , 198.
- Cyclohexanone (α -Benzyl-).** Prép., propr., 563.
- (α - α' Dibenzyl-). Isolement, 561.
- (Polybenzyl-). Isolement de quatre ortho-dibenzylcyclohexanones, 561.
- Cyclohexanones (Ortho-) (Dibenzyl-)** Isolement, 561.
- Cyclohexène (Méthyl-6-cyano-1-).** Et. cétones alicycliques actives, 421.
- Cyclohexène-3 (Méthyl-1-).** Act. chlorure d'acétyle, 423.
- Cyclohexène-3-dicarbonique-1.6 (Ethyl-2-époxy-2.6-)** (Anh.). Prép., propr., 167.
- Cyclohexéniques (Dér.).** Sp. Raman, 48.
- Cyclohexyl-disulfure (Bis-amino-2-).** Prép., propr., 421.
- (Bis-hydroxy-2-). Prép., propr., 421.
- Cyclopenténiques (Carbures).** Et. carbures à longues chaînes, 106.
- Cyclopentylsulfure (Bis-hydroxy-2-).** Prép., propr., 421.
- Cystéinase.** Groupements actifs cystéinase de « *Bacillus subtilis* », 436.

Cystéine. Product. fermentaire d'alanine, 436.

Cystéine (Homo-) désulfurase. Spécificité optique, 232.

Cystine. Et. constitut. mol. Preuve struct. pyridocolique, 153.

D

β -Décalone (-trans). Méthylat., 47.

2-Décalone (-trans). Act. CNH, 433.

Densités. Formules de densités le long de la courbe de vaporisat., 44.

Désalogénation. Désalogénat. malonique comp. dibromés-1.2 à noyau cyclohexanique, 430.

Docosatétrénoïque (Ac.). Séparat. constitut., 443.

E

Eaux. Force ionique et conductibilité des eaux naturelles, 132.

Eau. Fixat. sr éthers cellulosiques, 386.

Effet Mills-Nixon. Et. créat. doubles liaisons ds syst. alicycliques. Cycles heptagonaux, 139. — Créat. doubles liaisons ds combinaisons alicycliques, 251.

Effet Raman. Et. état cristallin, 205.

Énolisation. — Réact. énolisé. en série alicyclique, 419.

Équilibres de membrane. Équilibres sang-humeurs dérivées « in vitro » et « in vivo », 411.

Ester. Réduct. mélange d'une cétone et d'un ester par Na en présence d'eau, 509.

Esters α -bromés. Condensat. par Mg., 193.

État cristallin. Et. effet Raman, 205.

Éthane (Furyl-). Condensat. avec anh. maléique, 163.

Éthanol (Dialcylamino-). Prép., 347.

— (Dibenzylamino-). Prép., propr., 348.

— (Diheptylamino-). Prép., propr., 349.

— (Didodécylamino-). Prép., propr., 349.

— (Dodécylamino-). Prép., propr., 349.

— (Hexadécylamino-). Prép., propr., 349.

— (Monoalcoyl-). Prép., 347.

— (Monobenzylamino-). Prép., propr., 349.

— (Monohexylamino-). Prép., propr., 349.

Éthylamine (α - α -Diméthyl-) (ω -2-naphthyl-). Prép., propr., 352.

— (α - α -Diméthyl-) (ω -1-[2-méthyl-naphthyl-]). Prép., propr., 352.

— (α -Méthyl- α -éthyl-) (ω -2-naphthyl-). Prép., propr., 352.

— (α -Méthyl- α -éthyl-) (ω -1-[2-méthyl-naphthyl-]). Prép., propr., 353.

Éthyle (α - α -Diméthyle-)-1 [2-méthyl-naphthyl-]. Prép., propr., 352.

— (Docosatriénoate-). Séparat. avec eicosatriénoate, 441.

— (Eicosatriénoate-). Séparat. avec docosatriénoate, 441.

— (Iodure). Nouvelle méth. purificat., 414. — Usage Ca métallique pr conservat., 467. — Nouvelle méth. purificat., 465.

— (α -Méthyl- α -éthyl-1 [2-méthyl-naphthyl-]) (Isocyanate). Prép., propr., 353.

— (Oxyde). Partage oxyde d'éthyle entre ac. sulfurique et tétrachloréthylène, 411. — Peroxydat., 512.

Éthyl-malonate d'éthyle. Saponificat., 327.

Éthyène (Furyl-). Condensat. avec anh. maléique, 163.

γ -Éthyléniques (Aie.). Rech., 484.

Éthyléniques (Carbures). Déterminat. struct. d'après sp. absorpt. I. R., 311. — Déterminat. struct. par sp. I. R., 524.

Éthyléniques (Nitriles). Et. struct. dér., 576. — Et. dér. dos., 578.

Éthylique (Alc.). Et. mélanges ternaires, 169. — Et. oxydat. sulfochromique, 171.

Engénol. Présence ds essences géranium et de ciste ladanum, 35.

— Hydrogénat. sélective, 403.

Eugénol (Iso-). Hydrogénat. sélective, 403.

Exposés. Modificat. de cycle (extens. et raccourcissement) résultant de réact. transpositrices en série cyclanique, 37. — Constituants chimiques des lignites, 109.

F

Farines. Dos. total N par méth. Kjeldahl, 299.

Fer. Mécanisme oxydat. superficielle, 400.

— (Hydroxyde). Et. électrochimique précipitat. d'hydroxyde ferrique, 329. — Déterminat. solubilité hydroxyde ferrique en fonct. pH., 329. — Potentiel d'oxydo-réduct. des sol. ferriques, 332. — Mécanisme de précipitat., 332.

— (Métaphosphate). Prép. struct. métaphosphate ferrique, 128.

- (Oxyde). Phosphates obtenus par combinaison directe de l'anhyd. phosphorique et oxyde ferrique, 311.
Fonction d'acétanilide. Et. absorpt., 28.
Fonction acide. Et. absorpt., 27.
Fonction aldéhyde. Et. absorpt., 29.
Fonction amine. Et. absorpt., 27.
Formosanine. Et., 129.
Fumarique (Ac.). Act. résorcine, 409.
Furannedicarbonique 5.6 (Tétrahydro-4.5.6.7-benzo-) (Ac.). Prép., prop., 166.
 — (*Tétrahydro-4.5.6.7-benzo-*) (Anh.) Prép., propr., 165.

G

- Genêt (Essence).** Qq. constituants, 35.
Géraniom (Essence). Présence d'engénol., 35.
Gluciniom (Sulfate). Mise en évidence d'hydrates de sulfate de glucinium par syst. H_2O , SO_4Gl et H_2O , SO_4H_2 , SO_4Gl , 468.
 — (Sulfate) (Hydrates). Hydrates mis en évidence par syst. H_2O , SO_4Gl et H_2O , SO_4H_2 , SO_4Gl , 468.
 — (Sulfate) (Hydrates). Hydrates mis en évidence par ét. syst. H_2O , SO_4Gl et H_2O , SO_4H_2 , SO_4Gl , 503.
Glucose. Dos. par acétylat. pyridinique, 235.
Glycocollates. Sp. absorpt. I. R., 182.
Glycocolle. Sp. absorpt. I. R., 182.
Glycolates. Sp. absorpt. I. R., 182.
Glycols. Prép. glycols α -bitertiaires acétyléniques vrais, 232.
Glycoliques (Méthyl-di-). Monoamides. Et., 231.
Glycolique (Di-) (Ac.). Et. dér. monoamides des homologues, 45.
Glyoxylique (Ac.). Combinaisons avec le résorcinol, 45.

H

- Halogènes.** Nouvelles analogies entre ion N_2 et halogènes, 177.
Heptacène. Note concernant le mémoire de E. Clar., « L'heptacène un hydrocarbure ultra-vert », 511.
Heptanol-3 (Méthyl-2-). Et. sp. I. R., 527.
Heptanol-4 Et. sp. I. R., 527.
 — (*Diméthyl-2.6-*). Et. sp. I. R., 529.

- (*Diméthyl-2.4-*). Et. sp. I. R., 530.
 — (*Triméthyl-2.4.6-*). Et. sp. I. R., 531.
 — (*Méthyl-2-*). Et. sp. I. R., 527.
Heptanol-5 (Diméthyl-2.6-). Et. sp. I. R., 530.
Heptène-2 (Bromo-1-). Et. prép., struct., 573.
Heptène-3 carboxylique-3 (α -Epoxy) (Ac.). Configurat., 33.
Hepténone (Méthyl-). Aminoalcool dérivant de méthyl-hepténone naturelle, 438.
Hexanol-2 (Méthyl-2-). Et. sp. I. R., 529.
Hexanol-3 (Diméthyl-2.6-). Et. sp. I. R., 528.
 — (*Triméthyl-2.3.6-*). Et. sp. I. R., 531.
Hexanol-4 (Diméthyl-2.4-). Et. sp. I. R., 530.
Hexanol-5 (Méthyl-2-) Et. sp. I. R., 527.
Hexènes. Absorpt. par SO_4H_2 , 407.
Hopcalite. Oxydat. CO par catal. mixtes du type « hopcalite », 64.
Huiles. Mode d'utilisat. possible huile de palme à la fabricat. d'un carburant lourd., 52. — Distillat. huile de palme éthanolysée, 56. — Huile de Tournesol de Provence, 414. — Indice d'iode des huiles soufflées, 415. — Huile de foie de « carcharodon carcharias », 440, 443.
Huile de chaulmoogra. Dér. phosphorés et calciques, 135.
Hydrocarbures. Dispers. de réfract., 224.
Hydrindène (1-Céto-) (4.6-) Diméthyl-7-tertiobutyl-). Prép., propr., 153.
Hydrindyl-disulfure (Bis-hydroxy-2-). Prép., propr., 421.
Hypochlorites. Evolut. spontanée des hypochlorites en sol. en fonct. nature de la base et réactivité du milieu, 225. — Evolut. spontanée sol. en fonct. nature de la base et réactivité du milieu, 445. — Rech. présence peroxyde ds sol. pendant leur évolut., 453.

I

- Indice d'iode.** Des huiles soufflées, 415.
Intoxication. Sort Se après Intoxicat. par sélénite et séléniate de Na, 60.
Iode. Absorpt. par bases pyridinium, 163.
Ions. Nouvelles mesures sr vitesse absolue des ions ds sol. aq., 223.

Ions (Echangeurs). Synth. applicat., 232.
Isocyanates. Hydrolyse chlorhydrique, 144.

L

Laotates. Sp. d'absorpt. I. R., 193.
Lavande (Essence). Et., 129. — Et. constitut., 454.
Lavandin (Essence de). Composit., 221. — A propos du travail de M. Igolen, 506. — Nouveaux constituants, 506. — Nouveaux constituants, 398.
Lédol. Présence ds une cistacée (*cistus ladaniferus*), 398.
Liaisons éthyléniques. Oxydat. par ac. perbenzoïque, 572.
Lignites. Constituants chimiques, 109.
Lithium (Bicarbonates). Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517. — (Carbonates). Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517. — (chlorate). Sp. absorpt. I. R., 375. — (Hypochlorite). Evolut. spontanée sol. en fonct. nature de la base et réactivité du milieu, 445. — (Sulfate). Solubilité CO₂ ds sol. contenant SO₂Li, 416. — (Thiocarbonates). Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517. — (Tungstate). Prép. ét., 588.
Lubrification. Synth. mol. à propr. lubrifiantes, 302.

M

Magnésiens (Composés organo-) Nouveaux cas de transposit. semipinacologique ds act. organomagnésiens sr chlorodésoxybenzoïnes, 130.
Magnésium. Déterminat. tempér. réact. avec CO₂, 48. — Condensat. esters α -bromés, 193.
Magnésium (Carbonates). Et. struct. mode de vibrat. par Sp. I. R., 517. — (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 375. — (Thiocarbonates). Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.
Maléique (Ac.). Act. résorcine, 409.
Maléique (Anh). Condensat. avec furyléthylène et furyléthane, 163.
Malique (Ac.). Act. résorcine, 409.
Malonate d'éthyle. Saponificat., 326.
Malonique (Esters). Saponificat. qq. esters maloniques substitués, 325.
Mannito-ferrique (Ac.). Et., 98.
Mannito-germanique (Ac.). Et., 98.
Mannito-airconique (Ac.). Et., 98.
Menthones (α -Halogéno-). Déshalogénat., 429.

Mésityle (Oxyde). Réduct. par butyrate sec. Al., 371.
Méthane. Prép. déterminat. sp. Raman de dér. CH₄, 234. — Et. dér. halogénés, 508.
Méthanes (Chlorobromo-). Nouvelle prép., 51. — (*Fluorochlorobromo-*). Prép. deux nouveaux, 51. — (*Triphényl-*). Et. par sp. d'absorpt., 403.
Méthoxy (4-) benzyl - malonate d'éthyle. Saponificat., 328.
Méthyle (n-Butyrylsalicylate). Prép., propr. dér., 360. — (*Docosatétranoate*). Séparat., 444. — (*Docosatriénoate*). Ozonizat., 442. — (*Eicosatriénoate*). Ozonizat., 442. — (*Propionylsalicylate*). Prép., propr., dér., 359.
Micro nanomètre. Basé sr le principe du ludion, 486.
Modes de vibration. Chlorates métalliques, 374.
Molybdène. Et. 24° du syst. MoO₃, Na₂O, H₂O, 239.
Molybdique (Ac.). Dos. ss forme de molybdate de Sr, 264.

N

Naphtalène (Hydroxy-) Struct. absorpt. transposit. intramol. dér. acylés ortho-hydroxynaphtalène, 223. — (β -Méthyl-). Synth. amines aryl-aliphatiques dér. du β -Méthyl-naphtalène, 349. — (β -Méthyl-). Bromurat., 351. — (β -Méthyl-). Chlorométhylat., 352. — (*Méthyl - 1 - p - méthoxyphényl - 2-dihydro-3-4 méthoxy-6-*). Prép., propr., 356. — (*Méthyl - 1 - p - oxyphényl - 2 - dihydro-3-4, hydroxy-6-*). Prép., propr., 356. — (*trans-*) (*Décahydro-*). Essai de transposit. mol. ds la série, 47.
 β -Naphtol. Oxydat. sans rupture des noyaux, 509.
 β -1 Naphtyléthylamines. Rech., 145.
Naphtyléthyle (2(α , α -Diméthyl)-2-)- (Isocyanate). Prép. propr., 352. — (α -Méthyl- α -éthyl)-2-)- (Isocyanate). Prép., propr., 352.
 γ -1-Naphtylpropylamines. Rech., 145.
Néodyme (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 377.
Nickel (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 375.
Nicotine. Sp. Raman, 58.
Nitrile (α -Amino-). Synth. amides et anilides correspondantes, 408.

- Nitrocellulose.** Fixat. acétone et eau, 388. — Et. calorimétrique gélatinisé, par esters acétiques, 413.
- Nomenclature.** Généralisé, basée sur doctrine types de Charles Gerhardt d'une notat. usitée surtout des problèmes de stéréoisomérisation, 425.
- Nonanol-3.** Et. sp. I. R., 528.
- Nonanol-5 (Ethyl-5-).** Et. sp. absorpt., 532.
- Notices nécrologiques.** Camille Poulenç., 1. — Paul Freundler, 6. — M. le Chanoine H. Colin, 493.
-
- Octahydrindène.** Et. dér., 42.
- Octanol-4.** Et. sp. I. R., 527.
- Octanol-4 (Diméthyl-2-4-).** Et. sp. I. R., 531.
- (Diméthyl-2-7-). Et. sp. I. R., 529.
- Méthyl-2-). Et. sp. I. R., 528.
- (Triméthyl-2-4-7-). Et. sp. I. R., 531.
- Octanol-5. (Méthyl-2-).** Et. sp. I. R., 528.
- α . β -Octène-nitrile. Et. struct., 576.
- β . γ -Octène-nitrile. Et. struct., 577.
- Octène-3-nitrile-1.** Et. struct., 577.
- Octène-3-oïque.** Obten. par transformat. bromure de β -butyl allyle, 574.
- Oénologie.** Constantes de volatilité de qq. subst. intéressant l'oénologie, 435.
- Oestrogène.** Nouvelle méth. synth. subst. à très haute activité oestrogène, 353.
- Oléylacétique (α . Δ -Cyclopentényl-)** (Ac.). Prép., propr., 482.
- (α -Phényl-). (Ac.). Prép., propr., 482.
- Oxalique (Ac.).** Combinaisons avec résorcinol., 45. — Réact. résorcique, 46. — Format. à partir d'ac. aminés, 417.
- Oxydo-réducteurs.** Différentes catégories de syst., 341.
- Oxydo-réduction.** Vitesse des réact., 339.
- Oxygène.** Union labile C à O₂. Oxydes organiques dissociables, 131. — NaOH comme transmetteur O₂, 510.
- P
- Palladium (Chlorure).** Perfectionnement emploi comme réactif CO. Méth. rapide et très sensible de détect., 437.
- Pentol-2 (Méthyl-4-).** Et., 403.
- Pentène-4-Oi-1.** Prép. à partir chlorure de tétrahydrofurfuryle. Prép. à partir pentanetriol-1.2.5. Propr., 484.
- Periodique (Ac.).** Act. sur saccharose. Rech. préliminaires et isolement de l'ac. obtenu à partir ald. résultant d'oxydat. periodique, 245. — Réduct. par saccharose, 247.
- Persulfates.** Titrimétrie, 343.
- Persulfurique (Ion).** Pouvoir oxydant, 343.
- Phénylacétique (2-4-Diméthyl-5-tertiobutyl-)** (Ac.). Prép., propr., 152. — (*p*-Méthoxy-) (Nitrile). Prép., propr., 355.
- Phénylalanine.** Dos. des protéines, 417.
- Phénylène-distéarique (Ac.).** Prép., propr., 483.
- Phényléthyle (*p*-Méthoxy-) (Bromure).** Prép., propr., 355.
- Phénylméthane (Tri-).** Struct. colorants hydroxylés. Infl. substitut. et milieu sur équilibre de leurs formes colorées, 130. — Et. sp. Infl. substituants et de la nature du milieu sur l'équilibre de leurs formes desmotropes colorées, 290. — Struct. colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres absorpt. Et. sp. formes desmotropes des phénolphtaléines, 279.
- Phosphatases (Pyro-).** Et., 418.
- Phosphates.** Phosphates obtenus par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et oxyde ferrique, 311.
- Phosphore.** P total et P lipodique de qq. aliments d'origine végétale, 38.
- (Méta) (Ac.). Dos. mélanges ac. ortho, pyro et métaphosphoriques, 224.
- Phosphorique (Ortho-) (Ac.).** Dos. mélanges ortho, pyro et métaphosphoriques, 224.
- (Pyro-) (Ac.). Dos. mélanges ortho, pyro et métaphosphoriques, 224.
- Photooxydes.** Cycle énergétique, 381.
- Phtaléine (Tétrabromo-).** Et. sp. diéther éthylique, 281.
- (Tétrabromosulfone). Et. sp., 285.
- Phtaléine (Dibromo-orthoocrésolsulfone).** Et. sp., 286.
- Phtaléine (Orthocrésolsulfone).** Et. sp., 286.
- Phtaléines (Phénol).** Et. sp., 125. — (Tétrabromo-). Et. sp., 279.
- Phtaléines (Phénolsulfone).** Existence de trois formes desmotropes. Et. sp. absorpt., 127. — Existence de plusieurs formes desmotropes, 282. — Et. sp., 284.

Phtaléine (Thymolsulfone). Et. sp., 287.
Pinène. Produit neutre oxydat. Hydroxy-2-pino-camphone, 507.
Pinocamphone (Hydroxy-2-). Produit neutre d'oxydat. du pinène, 507.
Plomb (Chlorate). Sp. absorpt. I. R., 377.
 — (Molybdates). Prép. par voie humide en milieu de pH variable, 431.
Polycycliques (Carbures). Synth., 37.
Posphomonoestérases. Et., 418.
Potassium (Hypochlorite). Evolut. spontanée sol. en fonct. nature de la base et réactivité du milieu, 445.
 — (Molybdates). Prép. par voie humide en milieu de pH variable, 261.
 — (Polyhalogénures). Et. polyhalogénures mixtes, 226.
 — (Tungstate). Prép., ét., 588.
Potentiel d'oxydo-réduction. Pouvoir oxydant de l'ion persulfurique et ion A^{++} . Titrimétrie des persulfates, 343.
Propionamide (α, α -Diméthyl-)- ω -1[2-méthyl-naphtyl-). Prép., propr., 352.
 — (α -Méthyl- α -éthyl-)- ω -1[2-méthyl-naphtyl-). Prép., propr., 353.
 — (α -Méthyl- α -éthyl-)- ω -2-naphtyl-), 352.
 — (α, α -Diméthyl-)- ω -2-naphtyl-). Prép., propr., 352.
Propionique (β -2,4-Diméthyl-5-tertiobutylphényl-) (Ac.). Prép., propr., 153.
Propylique (Iso-) (Aic.). Et. et mélanges ternaires aie. éthylique 169. — Mélange aic. isopropolique, éthylique, eau, 174.
Protéines. Du virus de la maladie à polyèdres (grasserie) du ver à soie, 232. — Dos. phénylalanine, 417.
Pyrolyse. Sélénates de qq. métaux de la série magnésienne, 230.

R

Radicaux tertiobutyles. Clivage et migrat. au cours des réact. chimiques, 151.
Rapport. Sr l'activité du Bulletin de la Société chimique de France durant l'année 1942, 406.
Rapport sur les comptes de l'exercice 1942. Présenté par la commission des finances composée de MM. Duchemin, Thesmar, Jolibois, O. Bailly, Rapporteur. G. Du-

pont, Président et Delaby, Secrétaire général, 312.
Rayons X. Nouvelle méth. ét. des couches oxydées, 401.
Réactions en phases hétérogènes. Une notion nouvelle. « *Le volume équivalent* », 221.
Réaction d'Hoffman. Sr les amides, 144.
Résines phénoliques. Mécanisme de format., 36.
Résorcine. Act. sr ac. malique, maléique, fumarique, citrique et aconitique, 409.
Résorcinol. Combinaisons avec ac. oxalique et glyoxylique, 45.
Ricinique (Sulfo-) (β -Naphtol-). Et., prép., 233.

S

Saccharose. Act. de l'ac. periodique. Rech. isolement ac. obtenu à partir ald. résultant de l'oxydat. periodique, 245.
Salicylaldoxime. Dos. Cu ds aciers, 201.
Sang. Equilibres de membrane : sang-humeurs dérivées « in vitro » et « in vivo », 411. — Méth. physico-chimique de déterminat. de « l'eau liée » du sang, 434.
Savons. Et. d'un nouveau type de savons inversés, 347.
Sélénates. Et. solubilité, 50. — Pyrolyse de qq. métaux de la série magnésienne, 230.
Sélénites. Et. solubilité, 50.
Sélénium. Microdos., 49. — Sort Se après intoxicat. par sélénite et séléniate de Na., 60. — Déterminat. tempér. transformat. allotropique Se par mesure de la polarisat. de lumière diffusée, 231. — Et. microdos. Se en toxicologie. Expér. préliminaires sr sols de Se, 274.
Série alicycliques. Composés série alicyclique contenant S, 420.
Sodim. Et. zéolithes. Echange $Na \rightleftharpoons Ca$ par méth. « à volume constant », 80. — Et. à 24° du syst. MoO_3 , Na_2O , H_2O , 239.
Sodium (Aluminate). Hydrolyse, 426.
 — (Bicarbonates). Et. struct. mode vibrat. par sp. I. R., 517.
 — (Carbonates). Et. structure, mode de vibrat. par sp. I. R., 517.
 — (Hydroxyde). Comme transmetteur O_2 , 510.
 — (Hypochlorite). Evolut. spontanée sol. en fonct. nature de la base et réactivité du milieu, 445.
 — (Hypoiodite). Act. sr qq. bases

pyridinium et bis-sustituées ou non ds le noyau, 160.
 — (Molybdates). Dos. volumétrique, 39.
 — (Séléniate). Sort Se après l'intoxicat. par séléniate Na, 60.
 — (Sélénite). Sort Se après l'intoxicat. par sélénite de Na, 60.
 — (Thiocarbonates). Et. struct. mode vibrat. par sp. I. R., 517.
 — (Tungstate). Prép., ét., 587.
Sols. Existence d'un complexe lumocalcaire ds sols d'alluvion calcaires et son infl. sr dos. du calcaire actif, 415.
Soufre. Format. photochimique S insoluble, 34. — Act. S sr CuO, 232. — Dos. S organ. par voie humide, 418. — Inconvénients emploi S dit mouillable ou colloidal, 433.
Spectres d'absorption. Dér. acétylés des ortho-hydroxyazobenzènes, 223. — Struct. absorpt. transposit. intramol. dér. acylés des orthohydroxynaphtalène-azo-benzènes, 223. — Struct. colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs sp. d'absorpt. Et. sp. formes desmotropes des phénol phtaléines, 279 — Colorants hydroxylés du triphénylméthane. Infl. substituants sr formes desmotropes. Infl. SO₂H, CO₂CH₃, Br, alcoyles, 291. — Dér. triphénylméthane, 403.
Spectres d'absorption infra-rouge. Sels métalliques (ac. alc. et ac. aminés), 180. — Struct. carbures éthyléniques, 311. — Chlorates métalliques, 374. — Et. struct. mode de vibrat. carbonates, bicarbonates, thiocarbonates métalliques, 517. — Struct. carbures éthyléniques, 524. — Alcools saturés aliphatiques secondaires et tertiaires, 542.
Spectres d'absorption ultra-violet. Composés d'addit. cellulose + NO₂H, 102. — Benzaurine, 125. — Phéno sulfone phtalé. nes, 127.
Spectres Raman. Dér. cyclohexaniques et cyclohexéniques, 48. — Bandes Raman de l'eau et ammoniac ds qq. poudres crist., 49. — Nectine, 58. — Parachlorocyclohexylbenzène, parabromopara-do-chloro-4-méthyl-3-cyclohexyl-1- et chloro-4-méthyl-1, cyclohexyl-3, 200. — Prép., déterminat. dér. CH₄, 234.
Stéarique (α Δ₇-Cyclopentényl-) (Ac.). Prép. propr., 481.
 — (α-Méthyl-) (Ac.). Prép., propr., 481.

Stereochimie. Et. stéréochimie cyclanique, 561.
Strontium (Molybdate). Dos. molybdate complexes, 258. — Et. précipitat. molybdates Sr en fonction du pH, 264.
Structure. Relat. entre la structure, la réactivité chimique, l'absorpt. des corps organiques, 13.
Structure atomique. Constitut. électronique, 48.
Structures des molécules. Et. prop. lubrifiantes, 33.
Subéranol-acétate d'éthyle (α-Benz-) Prép., propr., 140.
Subéranol-acétique (α-Benz-) (Ac.). Prép., propr., 141.
Subéranylidène - acétate d'éthyle (α-Benz-). Prép., propr., 141.
Subéranylidène-acétique (α-Benz-). (Ac.). Prép. propr., 141.
Substances cancérogènes. Synth., 37.
Substances œstrogènes. Synth. subst. à hte activité œstrogène, 37.
Sulfamides-amidines. Et., 580.
p-Sulfamidoiminobenzoate d'éthyle. Prép., propr., 583.
Sulfonique (Méthyl-3-cyclohexyl-) (Ac.). Prép., propr., 422.
Sulfurique (Ac.). Absorpt. hexènes, 407. — Act. sol. à diverses concentrat. sr cellulose, 585.
Synthèse aromatique. Synth. subst. aromatiques par condensat. halogénures gras avec magnésiens aromatiques en présence FeCl₃, 504.
Synthèses diéniques. Ds série furannique, 163.

T

Tabacs. Essai de torréfact., 399.
Tartramides. Saponificat., 507.
Tartriques (Esters). Act. ammoniac, 507.
Température critique. Et. constitut. moléculaire, 44.
Terres Rares. Séparat. Terres Rares par le gaz ammoniac dilué, 127.
Tétralone (α-Chloro-). Déshalogénat., 428.
 — (2-p-Méthoxyphényl-6-méthoxy-). Prép., propr., 356.
Tétralone-1 (Chloro-2-). Déshalogénat., 428.
Thermolyse. Stabilités variables des groupements organ. lors de la coupure thermique, 224.
Thiocarbonates métalliques. Et. struct. mode de vibrat. par sp. I. R., 517.
Thioues. Mode d'obtention, 46.

Thorine. Conductibilité électrique de thorine et mélanges thorine-cérine en différents milieux, 311.

Toluène (Ortho-chloro-). Condensat. avec cyclohexanol, 199.

p-Toluène-sulfamide. Prép., propr., 582.

p-Toluène-sulfonamide. Et. prép., 581.

Transposition semipinacologique. Sur qq. nouveaux cas de transposit. semipinacologique des act. organomagnésiens sur les chlorodésoxybenzoles, 130.

Trichloréthylène. Déteçt. vapeurs en faible proport. de l'air, 506.

Tungstates. Prép. tungstates alcalins par voie sèche, 587.

Tungstène (Tellurure). Et. Te, W, 503.

U

Urates. Et., 233.

Urique (Ac.). Et. constitut., 233.

V

Vanadinm. Dos. volumétrique, 334.

Ver à sole. Protéine du virus de la maladie à polyèdres (grasserie) du ver à sole, 232.

Vernis. Mesure prop. mécaniques films de vernis, présentat. d'appareils, 226.

Vins. Règles œnologiques et méth. officielle de dos. acidités totale et fixe des vins, 59.

Viny (Acélonitrile). Prép., propr., 577.

Vitesse des ions. Nouvelles mesures de vitesse absolue des ions des sol. aq., 223.

Volume équivalent. Réactions chimiques en phases hétérogènes. Une notion nouvelle : « *Le volume équivalent* », 221.

X

Xanthidrol (Dibromo-) Prép., 50.

Z

Zéolithes. Et. zéolithes naturelles et synth. Déterminat. préliminaires : essais physiques et anal. chimiques, 72. — Et. qq. zéolithes naturelles et synth. Echange Na $\rightleftharpoons$ Ca par méth. à vol. constant. — Décalcificat. sol. N/10 N Cl₂ par zéolithes calibre 25 40, 81. — Echange Na $\rightleftharpoons$ Co- par méth. dite « à volume variable », 88. — Décalcification, 89.

Zinc (Chlorate). Sp. absorp. I. R., 375. — Struct. composi. oxyde « actif », 128.